



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH**  
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

**Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik**

**Messung der Adsorptionsisothermen  
von Cäsium auf Wandmaterialien des  
Hochtemperaturreaktors**

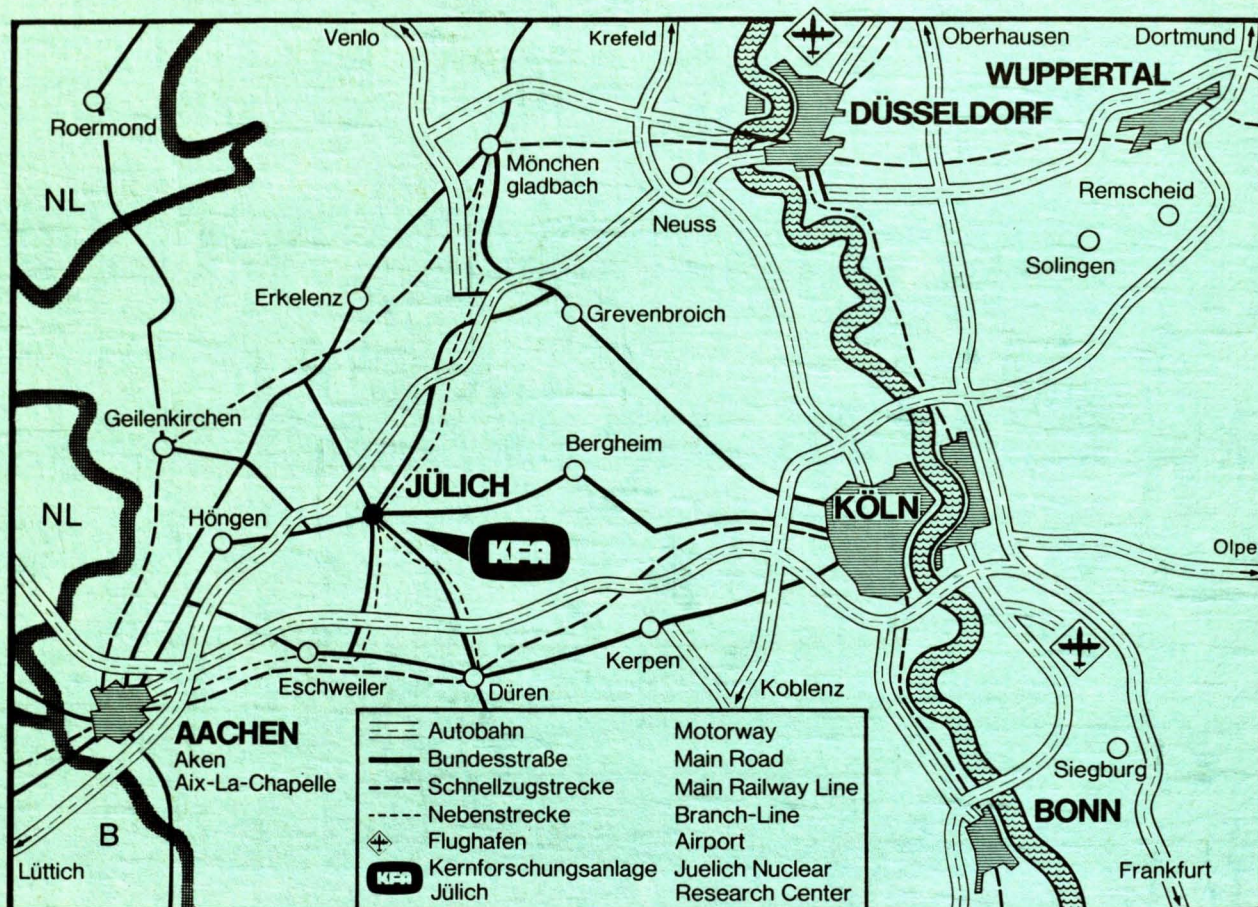
von

J. J. Fett

**Jül - 1332**  
**August 1976**

Als Manuskript gedruckt





**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1332**  
 Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül - 1332

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,  
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland



# **Messung der Adsorptionsisothermen von Cäsium auf Wandmaterialien des Hochtemperaturreaktors**

von

J. J. Fett

Die Arbeit ist innerhalb der Zusammenarbeit der Partner

BBC Aktiengesellschaft Brown Boveri & Cie, Baden  
Brown Boveri & Cie AG, Mannheim  
Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würenlingen  
Gebrüder Sulzer AG, Winterthur  
Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Köln  
Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich  
Nuclear-Chemie und Metallurgie GmbH, Wolfgang  
Schweizerische Aluminium AG, Zürich

im Rahmen des von der Bundesrepublik Deutschland, dem  
Land Nordrhein-Westfalen und der Schweizerischen Eid-  
genossenschaft geförderten Entwicklungsprogramms

"Kernkraftwerk mit Hochtemperaturreaktor  
und Heliumturbine großer Leistung (HHT)"

entstanden.

## Inhaltsverzeichnis

### Seite

1.	Einleitung	1
2.	Das Meßverfahren	3
2.1	Die Elektronenaustrittsarbeit	3
2.1.1	Homogene Oberflächen	3
2.1.2	Polykristalline Oberflächen	5
2.2	Änderung der Austrittsarbeit durch Adsorption	6
3.	Meßverfahren für die Austrittsarbeit	9
3.1	Die Schwingkondensatormethode	10
3.2	Theorie der Einfrequenzmethode	12
3.3	Theorie der Doppelmodulationsmethode	17
3.4	Nullabgleich bei Anwesenheit von Emissionsstrom	19
3.5	Fehlereinflüsse	23
4.	Die Apparatur	24
4.1	Ultrahochvakuumkomponenten	24
4.2	Die Probenanordnung	28
4.3	Vorrichtung zur Druckmessung	32
4.4	Vorrichtung zur Temperaturmessung	33
4.5	Vorrichtung zur Messung des Schwingkondensator-Signals	34
4.6	Vorrichtung zur Einstellung des Cäsium-Dampfdruckes	38
5.	Versuche zur Messung des Cäsium-Dampfdruckes	39
6.	Die Materialproben	42
6.1	Probenpräparation	42
6.2	Probencharakterisierung	43
6.2.1	Naßchemische Analyse	43
6.2.2	Farbätzung	45
6.2.3	Auger-Analyse	46

7.	Ergebnisse	50
7.1	Die Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur (qualitativ)	50
7.2.	Die Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur bei konstantem Cs-Dampfdruck	53
7.3	Austrittsarbeit der reinen Oberflächen	57
7.4	Stabilität der Referenzoberfläche	58
8.	Diskussion der Meßergebnisse	59
8.1	Der Bereich niedriger Temperaturen	60
8.2	Der Bereich hoher Temperaturen	60
8.3	Adsorptionsisothermen	61
8.4	Desorptionswärme	63
8.5	Frequenzfaktor der Desorptionsrate	66
9.	Thermochemische Überlegungen	67
10.	Anhang	69
11.	Formelzeichen	78
12.	Literaturverzeichnis	81

## Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die Methode der Austrittsarbeitsmessung bei der Untersuchung der Spaltproduktadsorption wichtige Vorteile besitzt: Sie ermöglicht durch ihre extrem geringe Informationstiefe von einer atomaren Schicht die Messung von Adsorbatkonzentrationen unabhängig von Volumenkonzentrationen und erlaubt zudem Messungen im Gleichgewicht mit der Gasphase des Adsorbates, also bei definiertem chemischen Potential. Insbesondere das Schwingkondensatorverfahren gestattet die Messung der Austrittsarbeit und damit von Adsorbatkonzentrationen zerstörungsfrei und äußerst empfindlich (typische Auflösung bei Cäsium: 0.001 Monolagen) im interessanten Bereich unterhalb einer Monolage. Es erfordert dabei relativ wenig apparativen Aufwand.

Es wird die Entwicklung und Realisierung einer auf dem Schwingkondensatorverfahren beruhenden Apparatur beschrieben, die für die Messung von Adsorptionsisothermen von Cäsium auf Metallen ausgelegt ist. Wesentliche Voraussetzung dafür war die Optimierung der Doppelmodulationstechnik, die empfindliche Messungen auch in Anwesenheit von Emissionsströmen von den untersuchten Oberflächen gestattet.

Adsorptionsisothermen von Cäsium wurden gemessen auf den als Turbinenwerkstoff diskutierten Hochtemperaturlegierungen TZM und Nimocast. Die gewonnenen Daten umfassen den Parameterbereich von Cs-Dampfdrücken zwischen  $5 \cdot 10^{-6}$  und  $5 \cdot 10^{-9}$  Torr, von Bedeckungsgraden zwischen 0.1 und 1 Monolage und Temperaturen bis 1000 K. Es zeigt sich, daß bei konstanter Temperatur eine Erhöhung des Dampfdruckes um den Faktor 150 erforderlich ist, um den Bedeckungsgrad um eine zehntel Monolage zu vergrößern.

Aus den Adsorptionsisothermen konnten weitere Parameter gewonnen werden, die das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht an der Oberfläche bestimmen und die unmittelbar in Rechenmodelle zum Spaltprodukttransport im HTR-Kreislauf eingehen: Die Desorptionswärme von Cäsium (Ionendesorption) im Grenzfall verschwindender Bedeckung wurde auf TZM zu 2.88 eV und auf Nimocast zu 2.4 eV ermittelt. Für den Frequenzfaktor der Desorptionsrate ergaben sich abhängig vom Bedeckungsgrad und der Temperatur Werte zwischen  $1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und  $5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

Die Anwendbarkeit der mit reinem Cäsium in restgasfreier Umgebung gewonnenen Daten auf reale Kreisläufe mit ihren reaktiven Gasverunreinigungen bezieht sich zunächst auf den Bereich von Temperaturen oberhalb von  $645^{\circ}\text{C}$ , wo keine der zu erwartenden Cs-Verbindungen mehr stabil ist, wie sich aus thermochemischen Berechnungen ergab. Inwieweit die Daten dennoch auf niedrigere Temperaturbereiche übertragen werden können, müßte durch Experimente zur Koadsorption verschiedener Spezies geklärt werden, die den Einfluß der Wand auf die Chemie der Adsorbate zeigen sollten.



## 1. Einleitung

In Hochtemperaturreaktoren (HTR) muß mit der Freisetzung einer bestimmten Menge von radioaktiven Spaltprodukten aus dem Reaktorcore in das Wärmeübertragungsmittel Helium gerechnet werden. Der Transport der Spaltprodukte im Primärkreislauf und ihre Ablagerung in und auf den Wänden des Kreislaufsystems führt dort im Laufe der Zeit zu einer Aktivitätsverteilung, deren Kenntnis von entscheidender Bedeutung für die Betriebssicherheit und die Wartungsprobleme solcher Anlagen ist. Als wichtigste Spaltprodukte bezüglich der Kontamination der Kreislaufkomponenten wurden Cs-137, Cs-134, J-131 und Ag-110m erkannt [1].

Man kann die Ausbreitung von Spaltprodukten verstehen als das Resultat des Zusammenwirkens von drei Grundmechanismen:

1. Transport im Gasstrom
2. Adsorption an der Wand
3. Diffusion in das Wandmaterial hinein.

Die Kenntnis der Parameter, die jeden einzelnen dieser drei Prozesse sowie den Stoffaustausch zwischen den drei Bereichen beschreiben, ist Voraussetzung für die Lösung des Gesamttransportproblems. Im Rahmen dieses Konzeptes war das Ziel der vorliegenden Arbeit die Messung von Einflußgrößen, die das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht beschreiben und die Entwicklung und Errichtung einer dazu geeigneten Apparatur. Diese Parameter können aus Adsorptionsisothermen gewonnen werden [2]; Adsorptionsisothermen geben den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Konzentration (Bedeckungsgrad  $\theta$ ) eines Stoffes und seiner Konzentration in der Gasphase über der Oberfläche (Druck  $p$ ) bei einer bestimmten Temperatur  $T$  der Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht an.

Da Cs-137 auf Grund seiner großen Halbwertszeit ( $\tau_{1/2} = 30$  a) und seiner verhältnismäßig hohen Freisetzungsrates nach längerer Betriebszeit wesentlich zur Aktivität beiträgt, sollte zu-

nächst die Adsorption dieses Stoffes auf technischen Hochtemperaturlegierungen, wie sie zur Verwendung in HTR-Kreisläufen vorgesehen sind, untersucht werden. Alle Messungen wurden jedoch mit dem inaktiven Cs-133 durchgeführt, das sich in seinen Adsorptionseigenschaften vom Isotop 137 nicht unterscheidet. Durch Anwendung der Methoden der Ultrahochvakuumtechnik waren reproduzierbare, gut definierte Bedingungen bezüglich der Gaszusammensetzung zu gewährleisten; im einfachsten Fall bedeutet dies die Schaffung einer reinen Cs-Gasphase.

## 2. Das Meßverfahren

Das wesentliche meßtechnische Problem dieser Aufgabenstellung ist die Messung der Bedeckung einer Oberfläche mit einem Adsorbat, das sich im Gleichgewicht mit seiner Gasphase befindet. Die in HTR-Anlagen zu erwartende Konzentration von Cäsium im Gasraum, die einen Partialdruck in der Größenordnung von weniger als  $10^{-10}$  Torr erreichen dürfte [3], [4], läßt auf Bedeckungsgrade unterhalb einer atomaren Monolage schließen. Das anzuwendende Meßverfahren muß daher in diesem Bereich empfindlich sein. Um den Adsorptionsprozess auf der Oberfläche sauber vom Diffusionsprozess in das Material hinein trennen zu können, dürfen etwa vorhandene Volumenkonzentrationen des adsorbierten Stoffes vom Meßverfahren nicht erfaßt werden. Es gibt nur eine Größe, die ausschließlich von der atomaren Konfiguration in der obersten Atomlage einer Festkörperoberfläche abhängt, die auf Änderungen dieser Konfiguration empfindlich reagiert und die zudem mit vergleichsweise geringem Aufwand auch in Anwesenheit einer Cs-Atmosphäre gemessen werden kann. Dies ist die Elektronenaustrittsarbeit der Oberfläche.

### 2.1 Die Elektronenaustrittsarbeit

#### 2.1.1 Homogene Oberflächen

Die Elektronenaustrittsarbeit  $\phi$  einer homogenen Festkörperoberfläche ist in einem Einteilchenbild definiert als die Energie  $e\phi$ , die man benötigt, um ein Elektron vom Energieniveau  $\bar{\mu}$  (elektrochemisches Potential) innerhalb eines Festkörpers nach außerhalb ins Vakuum zu verbringen, wo es die Energie  $e\phi_0$  habe. Der Einfachheit halber soll angenommen werden, daß das elektrische Feld im Außenraum Null sei [5]:

$$e\phi = -e\phi_0 - \bar{\mu}$$



Da ferner:

$$\bar{\mu} = \mu_i - e\phi_i \quad (\mu_i = \text{chemisches Potential})$$

folgt:

$$e\phi = -\mu_i + e(\phi_i - \phi_o);$$

Die Austrittsarbeit enthält also einen Anteil  $\mu_i/e$  auf Grund des chemischen Potentials  $\mu_i$  der Elektronen im Inneren des Festkörpers und einen Anteil  $(\phi_o - \phi_i)$ , der einen Sprung des elektrischen Potentials an der Oberfläche des Festkörpers darstellt (Bild 1).

Der Anteil  $(\phi_o - \phi_i)$  entspricht bei einer reinen Oberfläche einer Dipolschicht, die auf eine anschauliche Weise dadurch erklärt werden kann, daß die Elektronen auf Grund ihrer kinetischen Energie über den Rand des Festkörpers ein Stück weit hinaustreten können und dabei auf der Innenseite der Grenzfläche eine positive und auf der Außenseite eine negative Überschußladung erzeugen. Dieser Beitrag ist natürlich stark von der atomaren Konfiguration an der Oberfläche abhängig, so daß nicht nur verschiedene Stoffe sondern auch verschiedene Kristallflächen des gleichen Stoffes unterschiedliche Austrittsarbeiten haben. Dieser Anteil ist es auch, der durch die Anwesenheit adsorbierter Teilchen auf der obersten Atomlage verändert wird.

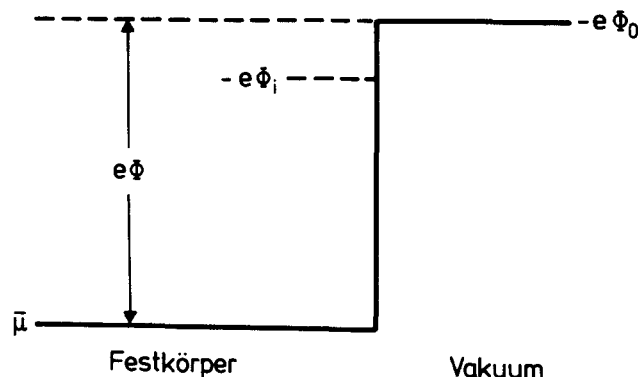


Bild 1: Potentialdiagramm einer homogenen Festkörperoberfläche.

### 2.1.2 Polykristalline Oberflächen

Technische Stähle sind nicht homogen, sondern bestehen aus einer Packung von einzelnen, in sich weitgehend homogenen Kristalliten von definierter mittlerer Korngröße  $\bar{d}$ . Die einzelnen Körner unterscheiden sich im Allgemeinen sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und damit ihrer Kristallstruktur als auch hinsichtlich der Orientierung der Kristallgitter im Raum. Die Oberfläche solcher Metalle zeigt daher eine facettenartige Struktur von Teilflächen  $F_j$ , die unterschiedliche Kristallebenen darstellen sowie verschiedene atomare Zusammensetzungen und daher verschiedene Austrittsarbeiten  $\phi_j$  haben. Das Potential an einem Punkt im Außenraum, der sehr nahe an der Oberfläche liegt, verglichen mit dem Durchmesser solcher Teilflächen, wird ausschließlich durch die Austrittsarbeit der unter ihm liegenden Teilfläche bestimmt, so daß es sehr nahe der Oberfläche im Außenraum zu einer ungleichmäßigen Potentialverteilung kommt. Die daraus resultierenden elektrischen Felder werden als "patch fields" bezeichnet.

An einem Punkt in größerer Entfernung von der Oberfläche wird das Potential jedoch durch die Beiträge einer Vielzahl von Teilflächen bestimmt, die nur wenig unterschiedliche Entfernungen zu diesem Punkt haben. In einem Abstand von der Oberfläche, in dem eine größere Anzahl von Teilflächen zum Potential beiträgt, kommt es daher zu einer Mittelwertbildung des Potentials (Bild 2). Wenn die Teilflächen vom Typ  $j$  mit der Austrittsarbeit  $\phi_j$  einen Anteil  $f_j$  an der Gesamtoberfläche einnehmen, stellt sich in genügender Entfernung von der Oberfläche der arithmetische Mittelwert der Austrittsarbeit über die Fläche ein:

$$\bar{\phi} = \sum_j f_j \phi_j$$

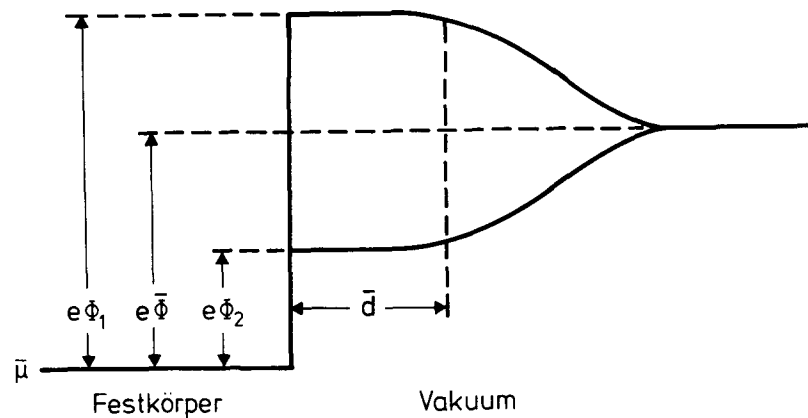


Bild 2: Potentialverlauf außerhalb einer polykristallinen Oberfläche: Darstellung für zwei Teilflächen (ohne außen angelegtes Feld).

## 2.2 Änderung der Austrittsarbeit durch Adsorption

Durch Adsorption von Fremdatomen wird die atomare Struktur einer Oberfläche und damit ihre Austrittsarbeit geändert. In der einfachsten Modellvorstellung beschreibt man dies dadurch, daß Ladung in Form der Valenzelektronen von den Adsorbatatomen auf das Substrat übergeht oder umgekehrt. Dem einzelnen adsorbierten Teilchen ist daher ein Dipolmoment  $m$  zuzuschreiben, das sich aus der übertragenen Ladung und dem Abstand des Ladungsschwerpunktes des Teilchens von der Grenzfläche - von der Größenordnung des Ionenradius - errechnet. Nimmt man an, daß die Ladung von  $N$  Adsorptionen pro Flächeneinheit in der Fläche gleichmäßig verteilt ist, so ergibt sich daraus ein Dipolmoment pro Flächeneinheit von  $Nm$ . Nach der Helmholtzgleichung erhält man dann die Austrittsarbeit in Anwesenheit des Adsorbates  $\phi^S$ :

$$\phi^S = \phi - 4\pi Nm$$

Dieses Modell kann nur einfache Adsorptionssysteme beschreiben, zu denen man die Cäsium/Metall-Systeme im Fall kleiner Bedeckungen jedoch rechnen kann. Insbesondere wird keine Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen angenommen; deshalb sind



für größere Adsorbatdichten andere Überlegungen (Zitate in [6]) erforderlich. Schon diese einfache Vorstellung zeigt jedoch, daß die Änderung der Austrittsarbeit in erster Näherung proportional zur Adsorbatdichte sein sollte. Nach diesem Modell ist der Proportionalitätsfaktor  $4\pi m$  vom Substratmaterial und von der Temperatur unabhängig.

Die Anwendung dieses Gedankenganges auf polykristalline Oberflächen muß davon ausgehen, daß die einzelnen Teilflächen nicht nur unterschiedliche Austrittsarbeiten ohne Adsorbat  $\phi_j$ , sondern auch unterschiedliches Adsorptionsverhalten haben; das heißt, sie sind bei gleicher Temperatur und gleichem Druck eines Adsorbates über der Oberfläche mit unterschiedlichen Adsorbatdichten  $N_j$  bedeckt. Die Austrittsarbeit der Teilflächen vom Typ  $j$  ist daher in Anwesenheit eines Adsorbates:

$$\phi_j^S = \phi_j - 4\pi m N_j$$

Der Mittelwert der Austrittsarbeit ergibt sich damit zu:

$$\begin{aligned}\bar{\phi}^S &= \sum_j \phi_j^S f_j \\ &= \sum_j \phi_j f_j - 4\pi m \sum_j f_j N_j \\ &= \bar{\phi} - \bar{N} 4\pi m\end{aligned}$$

Das heißt: die Änderung des Mittelwertes der Austrittsarbeit gegenüber der reinen Oberfläche ist proportional der mittleren Adsorbatdichte. Der Proportionalitätsfaktor ist für homogene und polykristalline Oberflächen gleich. Im Folgenden sollen zur Abkürzung nur noch die Begriffe "Austrittsarbeit" und "Adsorbatdichte" benutzt werden; im Fall polykristalliner Oberflächen ist damit jeweils der Mittelwert der entsprechenden Größen gemeint.

Zur Umrechnung einer gemessenen Austrittsarbeitsänderung in einen Bedeckungsgrad, wie sie bei den vorgesehenen Messungen erforderlich ist, muß der Wert des Proportionalitätsfaktors bekannt sein. Um dafür Werte zu erhalten, wurden experimentelle Ergebnisse aus der Literatur ausgewertet [7] - [15]. Bei den meisten dieser Arbeiten, die vor allem im Verlauf der Forschungen über thermionische Konverter erstellt wurden, sind als Substrat verschiedene Einkristalloberflächen von Wolfram verwendet worden, in einigen Fällen jedoch auch Rhenium- und Tantal-Einkristalle sowie polykristalline Proben aus Tantal und Wolfram. Auf technischen Oberflächen (Legierungen) wurden solche Messungen bisher nicht durchgeführt.

Qualitativ zeigen alle Messungen in Übereinstimmung mit der Theorie im Bereich niedriger Bedeckungsgrade einen linearen Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Bedeckungsgrad. Die Abweichung von der Linearität ist bis zu einem Bedeckungsgrad von 0.2 Monolagen vernachlässigbar klein. Bei weiter zunehmendem Bedeckungsgrad durchläuft die Austrittsarbeit dann ein Minimum, das etwa bei 0.7 bis 0.8 Monolagen erreicht wird. Danach steigt die Austrittsarbeit wieder etwas an und mündet schließlich in einen Sättigungswert. Meist wird der Wert der Adsorbatdichte  $N_0$ , wo sich die Austrittsarbeit gerade nicht mehr ändert, als eine atomare Monolage (Bedeckungsgrad  $\theta = 1$ ) bezeichnet. Der für  $N_0$  angegebene Wert schwankt jedoch etwas zwischen den einzelnen Arbeiten. Der Grund dafür ist der Unterschied zwischen der "wahren Oberfläche" und der "scheinbaren Oberfläche", der auftritt, wenn eine Oberflächenrauheit vorliegt. Die raue Oberfläche hat bei Bedeckung mit einer vollständigen Monolage eine größere scheinbare Adsorbatdichte als die glatte Oberfläche. Verglichen wurden daher bei den zitierten Literaturstellen stets die Werte  $d\phi/d\theta$ . Mit  $\theta = N/N_0$  ist  $d\phi/d\theta = N_0 \cdot d\phi/dN$  unabhängig von der Oberflächenrauheit.

Es zeigte sich, daß von 15 überprüften Messungen bei 10 Messungen Werte für  $d\phi/d\theta$  im Intervall  $10 \text{ V} \pm 20\%$  gefunden wurden. Es scheint daher gerechtfertigt, im Bereich einer Bedeckung bis etwa 0.2 Monolagen einen Wert von 1 V Austrittsarbeitsänderung

bei Adsorption von 0.1 Monolagen als gültig anzunehmen. Bei Annahme eines Wertes von  $N_o = 3.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  erhält man aus dem gefundenen Wert von  $d\phi/d\theta$  übrigens den theoretischen Wert von  $d\phi/dN = 3 \cdot 10^{-14} \text{ Vcm}^2$ , der sich aus einem Ionenradius von  $1.67 \text{ \AA}$  und einer übertragenen Ladung von der Größe der Elektronenladung ergibt.

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß mit der Austrittsarbeit ein sehr oberflächenspezifisches Maß für den Bedeckungsgrad zur Verfügung steht, das im Bereich kleiner Bedeckungen auf sehr einfache Weise mit diesem korreliert ist. Wie später gezeigt wird, kann man darüberhinaus Meßverfahren angeben, die mit kurzen Zeitkonstanten Austrittsarbeitsänderungen von 1mV zu messen gestatten. Dies kann als sehr empfindlich gelten, verglichen mit den tatsächlich auftretenden Änderungen von einigen Volt.

### 3. Meßverfahren für die Austrittsarbeit

Es wurden in der Literatur eine Reihe von Verfahren zur experimentellen Bestimmung der Austrittsarbeit angegeben [16], [17]. Man unterscheidet Verfahren, die die absolute Bestimmung der Austrittsarbeit einer einzelnen Oberfläche ermöglichen (I) und solche, die die Differenz der Austrittsarbeiten einer Oberfläche und einer Referenzoberfläche (die Kontaktpotentialdifferenz) ergeben (II). Im Fall (II) können Absolutwerte erhalten werden, wenn man die Austrittsarbeit der Referenzfläche kennt, und es können Änderungen der Austrittsarbeit gemessen werden, wenn sichergestellt ist, daß die Austrittsarbeit der Referenzfläche konstant bleibt. Die wichtigsten Methoden sind:

- I a) Thermionische Emission
- b) Photoemission
- c) Feldemission



- II
- a) Schwingkondensator
  - b) Statischer Kondensator
  - c) Magnetron-Verfahren
  - d) Dioden-Verfahren
  - e) Elektronenstrahl im Gegenfeld
  - f) Kontaktionisation

Die Kriterien für die Auswahl des geeigneten Verfahrens ergeben sich in erster Linie aus zwei Bedingungen:

- Die Störung des Adsorptionsprozesses durch das Meßverfahren muß möglichst gering sein,
- Bei polykristallinem Material sollte der arithmetische Mittelwert der Austrittsarbeit gemessen werden, der dem arithmetischen Mittelwert der Adsorbatdichte proportional ist.

Diese Bedingungen werden durch die beiden Kondensatorverfahren am besten erfüllt, von denen das Schwingkondensatorverfahren deshalb für die vorgesehenen Messungen ausgewählt wurde, weil es bei geeigneter Anwendung auch die Emission von Elektronen oder Ionen von der untersuchten Oberfläche zuläßt. Solche Emissionsprozesse wurden an der Adsorption von Cs schon bei relativ niedrigen Oberflächentemperaturen stark begünstigt.

### 3.1 Die Schwingkondensatormethode

Die von Kelvin [18] angegebene Methode beruht auf folgendem Prinzip: Die zu untersuchende Oberfläche A bildet zusammen mit der Referenzoberfläche B eine Plattenkondensatoranordnung mit der Kapazität  $C$  (Bild 3a). Diese wird durch einen äußeren Kreis geschlossen, in dem sich eine Spannungsquelle  $V_b$  und eine Impedanz mit dem Ohm'schen Anteil  $R$  und dem - i.A. von Null verschiedenen - kapazitiven Anteil  $C_r$  befindet. Zwischen den Elektroden A und B besteht ein Potentialgefälle  $V_b - V_c$  (Bild 3b).  $V_c$  ist die Kontaktpotentialdifferenz (= Differenz der Austrittsarbeiten) der beiden Elektrodenoberflächen.

Die Kapazität des Kondensators kann nun durch mechanische Änderung des Elektrodenabstandes verändert werden, so daß es im äußeren Kreis zu einem Verschiebungsstrom kommt. Besonders vorteilhaft ist nach einem Vorschlag von Zisman [19] eine periodische Änderung des Elektrodenabstandes, die einen Wechselstrom zur Folge hat. Dieser kann nachgewiesen werden, indem man den Spannungsabfall  $V_r$  über der Impedanz mißt. Der Strom - und damit die Wechselspannung  $V_r$  - werden genau dann Null, wenn der Raum zwischen den Kondensatorplatten feldfrei ist. Dies ist der Fall, wenn die äußere Spannung  $V_b$  gerade die Kontaktpotentialdifferenz kompensiert (Bild 3c):

$$V_b = V_c = \phi_A - \phi_B = \Delta\phi$$

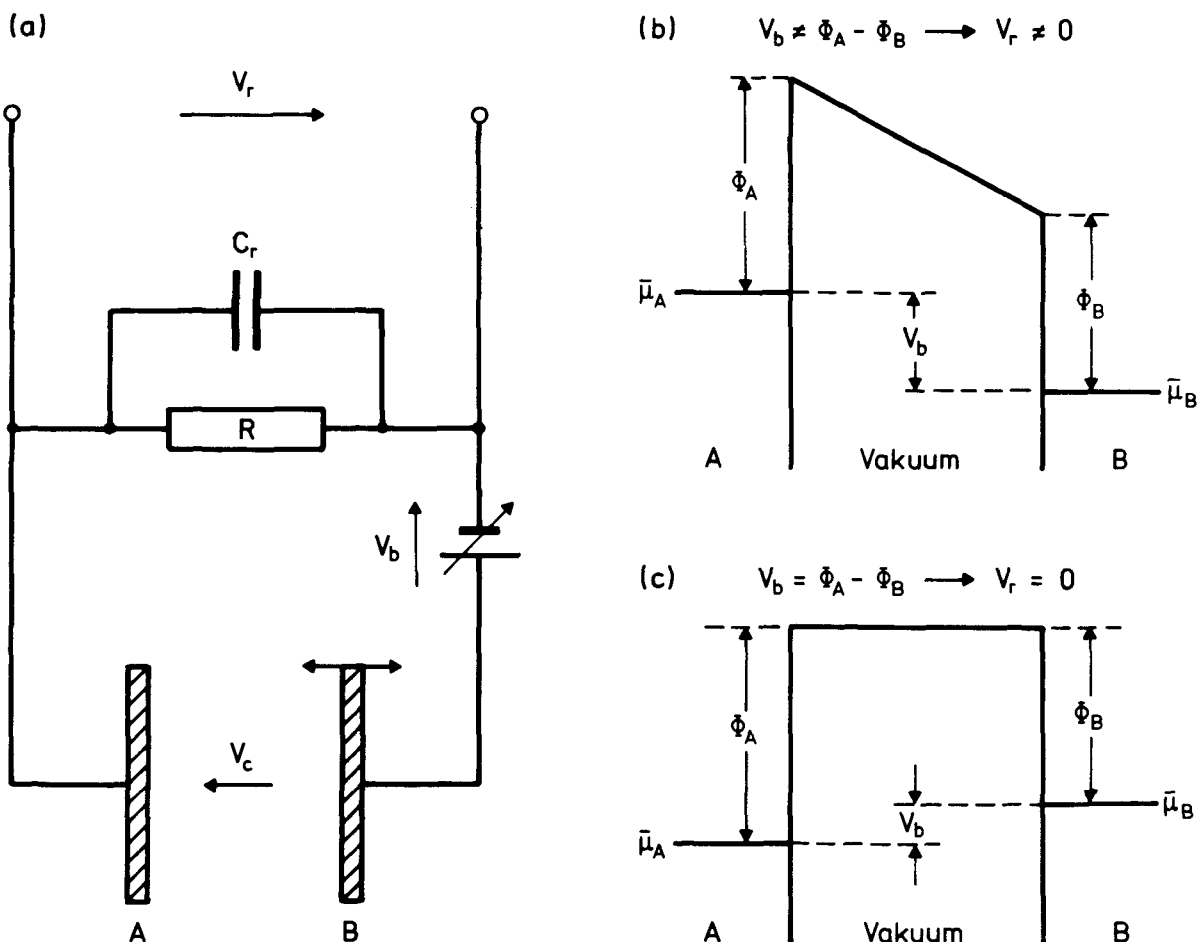


Bild 3: Prinzip der Schwingkondensatormethode.

Die Differenz der Austrittsarbeiten ist also gleich der Spannung  $V_b$ , die man einstellen muß, um die Wechselspannung über der Impedanz zum Verschwinden zu bringen.

Formal kann dies gezeigt werden, indem man  $V_r$  in Abhängigkeit von der Zeit für eine bestimmte Bewegungsform der Kondensatorplatte berechnet. Aus den Kirchhoffschen Gesetzen gewinnt man für den Kreis (Bild 3) die Gleichungen:

$$(V_c - V_b) + q(t)/C(t) + V_r(t) = 0 \quad (1a)$$

$$V_r(t)/R + C_r \dot{V}_r(t) = \dot{q}(t) \quad (1b)$$

( $q(t)$  = Ladung auf dem Kondensator  $C$ )

Daraus erhält man für  $V_r(t)$  die lineare Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\dot{V}_r + V_r \left( \frac{\dot{C}}{C+C_r} + \frac{1}{R} \frac{1}{C+C_r} \right) = (V_b - V_c) \frac{\dot{C}}{C+C_r} \quad (2)$$

### 3.2 Theorie der Einfrequenzmethode

Nimmt man für die Bewegung der Elektrode eine Cosinus-Form an:

$$x = d + x_0 \cos \omega t$$

( $x$  = Koordinate des Elektrodenabstandes,  $d$  = mittlerer Elektrodenabstand,  $x_0$  = Amplitude,  $\omega/2\pi$  = Frequenz der Anregung)

so erhält man für die Kapazität  $C(t)$ :

$$C = C_0 / (1 + \epsilon \cos \omega t)$$



mit:

$$C_0 = \epsilon_0 F/d \quad (F = \text{Kondensatorfläche, } \epsilon_0 = \text{Dielektr.-Konst.})$$

$$\epsilon = x_0/d \quad (\epsilon = \text{Modulationsgrad})$$

Craig und Radeka [20] haben für diese Kapazitätsänderung das Gleichungssystem 1a, 1b gelöst unter der Voraussetzung  $\epsilon \ll 1$ , das heißt für den Fall, daß die Amplitude der Auslenkung klein ist gegen den mittleren Abstand der Elektroden. Die lineare Entwicklung in  $\epsilon$  ergibt:

$$V_r(t) = (V_c - V_b) \frac{\epsilon \omega R C_0}{1 + \omega^2 (R C_0 + R C_r)^2} (\omega (R C_0 + R C_r) \cos \omega t - \sin \omega t) \quad (3)$$

Bei Berechnung der Terme höherer Ordnung in  $\epsilon$  gewinnt man kleine Beiträge der zu  $\omega/2\pi$  harmonischen Frequenzen, die ebenfalls verschwinden, wenn  $V_c - V_b$  Null wird. Im Wesentlichen stellt das Signal  $V_r$  also eine periodische Funktion von gleicher Frequenz wie die der mechanischen Anregung dar. Seine Phasenlage gegenüber der Anregung wird durch die Zeitkonstanten bestimmt: mit  $\omega(R C_0 + R C_r) \ll 1$  tritt eine Verschiebung von  $90^\circ$  auf; für  $\omega(R C_0 + R C_r) \gg 1$  ist  $V_r$  gleichphasig mit der Anregung. Erwartungsgemäß wird auch  $V_r = 0$  für  $(V_c - V_b) = 0$ .

Diese Überlegungen gehen davon aus, daß beide Elektroden eine homogene Oberfläche haben. Der Fall von inhomogenen Oberflächen wird von den Autoren [20] nach einem stark vereinfachten Modell behandelt. Es geht davon aus, daß man den einen Kondensator mit inhomogenen Oberflächen ersetzen kann durch eine entsprechende Anzahl von homogenen Kondensatoren mit verschiedenen Potentialdifferenzen. Die wesentliche Einschränkung dieses Modells liegt darin, daß das Feld in einem dieser Teilkondensatoren unabhängig angenommen wird von den Feldern in allen anderen Kondensatoren.

Mit dieser Vorstellung kommt man zu dem Ergebnis, daß der Wert der Abgleichspannung  $V_b$ , bei dem der Verschiebungsstrom verschwindet, vom mittleren Abstand der Elektroden abhängig ist und somit im Allgemeinen nicht dem Mittelwert der Austritts-arbeitsdifferenzen entsprechen kann. Die Übertragung auf den realen Fall eines Kondensators mit inhomogenen Oberflächen zeigt jedoch, daß das genannte Modell nur dann die Situation richtig beschreibt, wenn der mittlere Abstand der Platten klein ist gegen den Durchmesser der homogenen Teilflächen. Nur in diesem Fall wird nämlich das Potential an einem beliebigen Punkt zwischen den Platten tatsächlich nur durch die nächstliegenden Teilflächen jeder Platte bestimmt, das heißt, es liegt ein System unabhängiger Kondensatoren vor.

Ist der Abstand der Platten jedoch genügend groß, so kommt es zwischen ihnen zu der bereits beschriebenen Mittelwertbildung des Potentials. Insbesondere gibt es dann für den Fall  $V_b = \Delta\bar{\phi}$  einen feldfreien Bereich zwischen den Platten, so daß der Verschiebungsstrom verschwindet. Es kann davon ausgegangen werden, daß bei technischen Stählen (Korngröße  $\approx 100\mu$ ) ein Abstand von der Größenordnung 1 mm in jedem Fall groß genug ist, um eine Mittelwertbildung zu erreichen.

In der hier beschriebenen Form hat das Schwingkondensatorverfahren in der Oberflächenphysik insbesondere bei Adsorptionsuntersuchungen eine breite Anwendung gefunden (Zitate der wichtigsten Arbeiten in [21]). Neuere Entwicklungen sind gekennzeichnet durch verbesserte Anregungstechniken [22] oder durch ortsauflösende Anordnungen [23]. Die Methode bietet zusammenfassend folgende Vorzüge:

- Messung des arithmetischen Mittelwertes der Austritts-arbeitsdifferenz zwischen der untersuchten Oberfläche und einer Referenzoberfläche;
- Keine Störung des Oberflächenzustandes durch die Meßmethode, da im abgeglichenen Zustand kein äußeres Feld anliegt;

- Der Wert der Austrittsarbeitsdifferenz wird unmittelbar durch die angelegte Spannung angegeben und beruht auf der höchst einfachen Bedingung, daß bei Feldfreiheit zwischen den Kondensatorplatten kein Verschiebungsstrom auftritt.

Blott und Lee [24] haben erkannt, daß diese Meßmethode jedoch zu Fehlergebnissen führt, wenn durch Elektronen- oder Ionenemission von einer der Kondensatorplatten ein Transport von Ladungsträgern zwischen den Platten stattfindet. Bei Annahme einer ortsunabhängigen Dichte  $\rho$  von Ladungsträgern, die die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{c}$  relativ zur emittierenden Elektrode haben, ergibt sich ein zusätzlicher Strom [24]:

$$i = F\rho (\bar{c} + \dot{x})$$

( $\dot{x}$  = Geschwindigkeit der bewegten Elektrode;  $F$  = deren Fläche).

Die Annahme einer ortsunabhängigen Ladungsträgerdichte beinhaltet die Voraussetzungen, daß die Geschwindigkeit der meisten Ladungsträger groß ist gegen die Geschwindigkeit der Referenzelektrode und daß Raumladungseffekte keine Rolle spielen.

Im Prinzipschaltbild kann man die Eigenschaft der Emission einer zu  $C$  parallelen Ersatzstromquelle zuschreiben (Bild 4). Damit wird dann aus Gleichung (1b):

$$V_r(t)/R + C_r \dot{V}_r(t) = \dot{q}(t) + i = i_0(1 + k\dot{x}) + \dot{q}$$

mit:

$$i_0 = F\rho \bar{c} ; \quad k = 1/\bar{c}$$

so daß die Differentialgleichung (2) in die Form übergeht:

$$\dot{V}_r + V_r \left( \frac{\dot{C}}{C+C_r} + \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{C+C_r} \right) = \frac{i_0(1+k\dot{x})}{C+C_r} + (V_b - V_c) \frac{\dot{C}}{C+C_r} \quad (4)$$

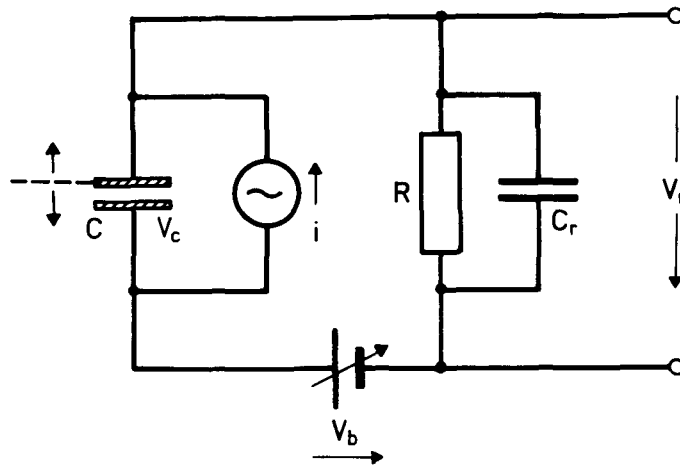


Bild 4: Prinzipschaltbild der Schwingkondensatormethode mit Störstrom  $i$ , bedingt durch Emission.

In einer praktischen experimentellen Anordnung ist  $C$  meist von der Größenordnung  $1\text{pF}$ ; durch  $C_r$  werden die Leitungskapazitäten und die Eingangskapazität des Verstärkers dargestellt, mit dem  $V_r$  gemessen wird; diese sind mindestens von der Größenordnung  $10\text{pF}$ . Daher ist die Bedingung  $C \ll C_r$  in der Regel gut erfüllt. Damit vereinfacht sich die Differentialgleichung (4) zu:

$$\dot{V}_r + V_r \frac{1}{C_r} \left( \dot{C} + \frac{1}{R} \right) = \frac{1}{C_r} (i_o (1 + k\dot{x}) - \dot{C} (V_c - V_b)) \quad (5)$$

Löst man diese Gleichung mit den Bedingungen  $\epsilon \ll 1$  und  $\omega RC_r \ll 1$  für die Cosinusförmige Elektrodenbewegung entsprechend Gleichung (3), so erhält man (Anhang I) als stationäre Lösung:

$$V_r = i_o R - \left( \frac{Fd\rho}{C_o} + V_c - V_b \right) RC_o \omega \epsilon \sin \omega t \quad (6)$$

Es ist wichtig, festzuhalten, daß also - zumindest unter den gestellten Nebenbedingungen - der Strom keinen Einfluß auf die Phasenlage des erzeugten Signals hat. Ferner zeigt Gleichung (6): Wenn  $V_b$  so gewählt wird, daß der periodische Anteil von  $V_r$  verschwindet, gilt:

$$V_c = V_b - \frac{Fd\rho}{C_o}$$

Da  $\rho$  nicht gut bekannt ist, kann diese Beziehung zur Bestimmung des Kontaktpotentials jedoch nicht herangezogen werden. Es wurde daher von Blott und Lee [24] eine Modifikation des Schwingkondensatorverfahrens vorgeschlagen, die in ähnlicher Form noch einmal von Galbraith und Fischer [25] angewendet wurde.

### 3.3 Theorie der Doppelmodulationsmethode

Die Modifikation geht von der Erkenntnis aus, daß der periodische Anteil von  $V_r$ , der durch den Emissionsstrom verursacht wird, vom mittleren Abstand der Kondensatorplatten  $d$  unabhängig ist (Gleichung (6); man beachte:  $\epsilon \propto 1/d$ ). Der Signalanteil, der durch die Kontaktpotentialdifferenz verursacht wird, ist jedoch vom mittleren Abstand abhängig ( $\epsilon C_0 \propto 1/d^2$ ). Variiert man daher den mittleren Abstand mit einer niedrigeren Frequenz als  $\omega$ , so wird eine Amplitudenmodulation von  $V_r$  verursacht, die genau dann verschwindet, wenn das Kontaktpotential kompensiert wird. Allerdings wird in [24] nicht hinreichend klar, daß der Spannungsabfall  $i_0 R$  in Serienschaltung mit  $V_b$  und  $V_c$  auftritt und somit an der Kompensation beteiligt ist. Die richtige Abgleichbedingung für verschwindende Modulation lautet daher:

$$i_0 R + V_c - V_b = 0 \quad (7)$$

Zur Ermittlung der Kontaktpotentialdifferenz ist also auch die Messung der über  $R$  abfallenden Gleichspannung erforderlich.

Da bisher nur die oben angeführte, mehr anschauliche Erklärung der Wirkungsweise dieser Doppelmodulationstechnik aus der Literatur bekannt ist, soll eine Berechnung des Signals  $V_r$  für eine bestimmte Form der Variation des mittleren Abstandes die Gültigkeit dieser Überlegungen überprüfen. Zu diesem Zweck soll eine doppelte Modulation der folgenden Form angenommen werden:



$$x(t) = d + \tilde{x}_0 \cos \tilde{\omega} t + x_0 \cos \omega t$$

$$= d (1 + \tilde{\epsilon} \cos \tilde{\omega} t + \epsilon \cos \omega t) \quad \tilde{\epsilon} = \tilde{x}_0/d ; \quad \epsilon = x_0/d.$$

Die Rechnung soll ausgeführt werden unter den Nebenbedingungen:

$$\epsilon \ll 1, \quad \tilde{\epsilon} \ll 1, \quad C \ll C_r, \quad RC_R \omega \ll 1, \quad RC_r \tilde{\omega} \ll 1.$$

Diese Bedingungen sind den Annahmen für die Berechnung der Einfachmodulation (Anhang I) äquivalent. Als zusätzliche Nebenbedingung soll angenommen werden:

$$\tilde{\omega} \ll \omega.$$

Nach Anhang II ergibt sich unter diesen Annahmen für das Signal bei der Doppelmodulationsmethode:

$$V_r \approx i_0 R - (Fd \rho / C_0 + V_c - V_b) RC_0 \tilde{\omega} \tilde{\epsilon} \sin \tilde{\omega} t - \left[ Fd \rho / C_0 + V_c - V_b - 2\tilde{\epsilon} (V_c - V_b + i_0 R) \cos \tilde{\omega} t \right] RC_0 \omega \epsilon \sin \omega t \quad (8).$$

Es tritt also in der Tat eine Schwingung der Frequenz  $\omega/2\pi$  (Trägerwelle) auf, die mit der Frequenz  $\tilde{\omega}/2\pi$  moduliert ist. Die Modulation verschwindet, wenn die Abgleichbedingung (7) erfüllt ist. Diese Schwingung ist überlagert von dem Gleichspannungsanteil  $i_0 R$  und von einem periodischen Anteil der Frequenz  $\tilde{\omega}/2\pi$ . Erwartungsgemäß verschwindet im Grenzfall  $i = 0$  bei Erfüllung der Abgleichbedingung nicht nur die Modulation, sondern wie bei der Einfrequenzmethode, das gesamte Signal. Auf die Phasenlage der Trägerwelle und der Modulation hat der Emissionsstrom - zumindest unter den vorausgesetzten Bedingungen - keinen Einfluß, so daß die Auswertung des Signals durch eine Lock-in-Technik erfolgen kann. Lock-in-Techniken erfordern die Einhaltung einer konstanten Phasenbeziehung zwischen einem Referenz-

signal und der zu messenden Schwingung. Die Anwendung der Lock-in-Technik ist bei Schwingkondensatormessungen günstig, weil damit das bei den angestrebten Empfindlichkeiten meist weit unter dem Rauschpegel liegende Signal bequem verstärkt werden kann.

### 3.4 Nullabgleich bei Anwesenheit von Emissionsstrom

Besonderer Beachtung bedarf bei der Analyse des Meßverfahrens der Vorgang des Abgleichs der Meßanordnung entsprechend der Bedingung  $i_o R + V_b - V_c = 0$ , der durch eine variable Gegenspannung  $V_b$  vorgenommen wird. Durch die Lock-in-Technik gewinnt man ein Gleichspannungssignal, das der Amplitude von  $V_r$  (bei Einfachmodulation) bzw. der Amplitude der Modulation (bei Doppelmodulation) proportional ist. Durch einen Integrator kann man aus dieser Gleichspannung automatisch die Abgleichspannung  $V_b$  gewinnen (integral feedback): Der Integrator hat die Eigenschaft, eine Spannung zu liefern, die linear mit der Zeit anwächst, wenn er eine zeitlich konstante Eingangsspannung erhält, die größer als Null ist. Dieser Vorgang wird durch eine Zeitkonstante beschrieben, welche die Zeit angibt, nach der die Ausgangsspannung gerade den Wert der Eingangsspannung erreicht. Man bietet dem Eingang des Integrators die Ausgangsspannung des Lock-in-Verstärkers an und schaltet den Ausgang des Integrators an Stelle der Abgleichspannung in den Schwingkondensatorkreis. Das Vorzeichen wird so gewählt, daß eine Vergrößerung des Betrages von  $V_r$  zu einer Verringerung des Betrages von  $(V_c - V_b + i_o R)$  führt. Auf diese Weise wird der Abgleich stets selbständig durchgeführt.

Die Zeitkonstante, mit der das gesamte Abgleichssystem auf Änderungen von  $i_o R + V_c$  reagieren kann, ergibt sich aus der Zeitkonstanten des Integrators sowie aus der Verstärkung und der Zeitkonstanten des Lock-in-Systems. Typisch für neuere Meßanordnungen sind Zeitkonstanten von 1 s, wenn eine Empfindlichkeit des Abgleichs von 1 mV erreicht werden soll.

Während die Kontaktpotentialdifferenz eine unabhängige Variable ist, hängt  $i_0$  jedoch zunächst von  $V_b$  ab, weil die Elektrodenanordnung wie eine Vakuumdiode wirkt. Kennlinien der im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit beschriebenen Anordnung für verschiedene Temperaturen der emittierenden Elektrode zeigt Bild 5. Die positive Ordinatenrichtung entspricht einem zunehmenden (abnehmenden) Strom  $i$  negativer (positiver) Ladungsträger von der Kathode (= Probe) zur Anode (= Referenzelektrode). Auf der Abszisse ist die von außen an die Diode angelegte Spannung  $U$  aufgetragen; die positive Abszissenrichtung entspricht einer positiven Spannung an der Anode. Die wahre Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode ergibt sich aus der angelegten Spannung und der Kontaktpotentialdifferenz  $V_c$ .  $V_c$  ist für jede der dargestellten Kurven verschieden, weil bei einem annähernd konstanten Cs-Dampfdruck gearbeitet wurde, so daß zu jeder Temperatur eine andere Cs-Bedeckung der Probe und damit eine andere Austrittsarbeit gehört.

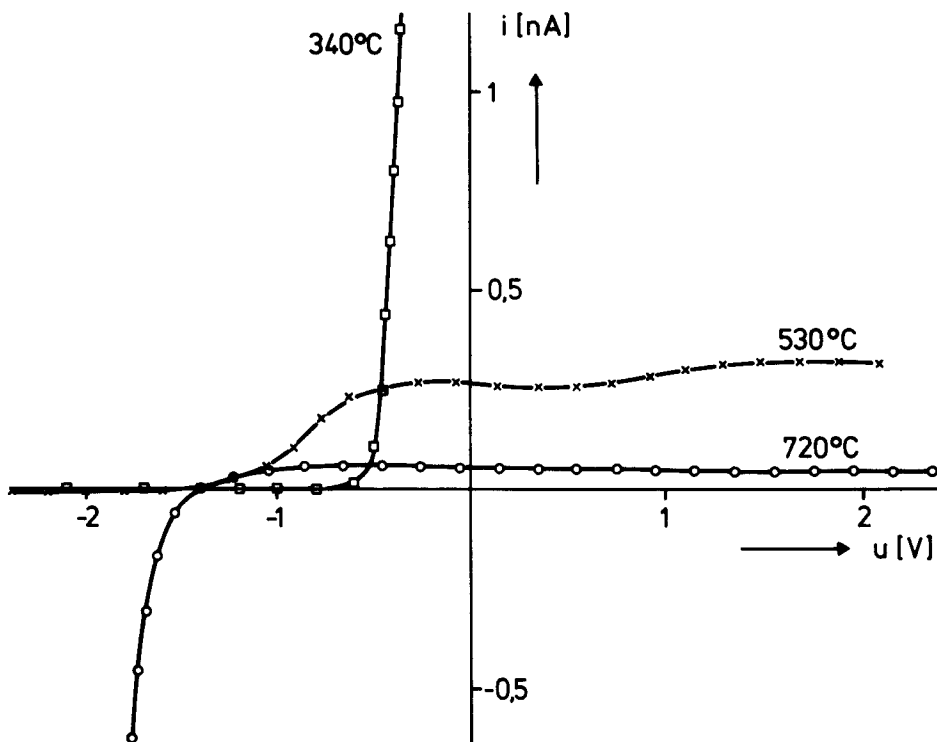


Bild 5: Strom-Spannungs-Kennlinien der durch die Kondensatoranordnung gebildeten Diode für verschiedene Probertemperaturen.

Der Potentialnullpunkt liegt daher für jede Kurve in Bild 5 an einer anderen Stelle. Da die Anode praktisch kalt bleibt und keine Emissionsprozesse zeigt, können die Kennlinien durch kombinierte Elektronen- und Ionenemission aus der Kathode erklärt werden: Bei  $340^{\circ}\text{C}$  liegt starke Elektronenemission vor, da die dort vorhandene große Cs-Bedeckung zu einer niedrigen Austrittsarbeit führt. Im mittleren Temperaturbereich nimmt die Cs-Bedeckung ab, so daß die Austrittsarbeit zunimmt und die Elektronenemission trotz höherer Temperatur erniedrigt ist. Die Diodenanordnung erreicht daher schon bei niedrigen Strömen Sättigung. Bei sehr hohen Temperaturen ist die Elektronenemission noch stärker unterdrückt; hier tritt jedoch Ionenemission auf, so daß im Sperrbereich der Diode ein Ionenstrom von der Probe zur Referenzelektrode fließt.

Diese Gegebenheiten führen zu einem kritischen Bereich für das Einstellen der Kompensationsspannung  $V_b$ : Man stelle sich vor, daß  $V_b = 0$  eingestellt sei und daß die Cs-Bedeckung der Probe so groß sei, daß die Austrittsarbeit der Probe nur wenig größer oder sogar kleiner ist als die Austrittsarbeit der vollständig mit Cs bedeckten Referenzelektrode. Dies ist im Bereich des Austrittsarbeitsminimums gegeben, wo nach Bild 5 zudem die Sättigung des Diodenstromes erst bei sehr großen Strömen eintritt. In diesem Fall stellt sich ein Gleichgewichtsstrom  $i_0$  ein, der dadurch bestimmt ist, daß der Emissionsstrom über dem Widerstand  $R$  den Spannungsabfall  $i_0 R$  erzeugt und sich selbst durch den entstehenden Potentialanstieg in der Diode stabil begrenzt. Der Gleichgewichtsstrom hängt vom Widerstand  $R$  und von der Energieverteilung der Elektronen, also von der Temperatur der Probe, ab. Mit dem so erzeugten Potentialanstieg ist bereits eine Überkompensation der Kontaktpotentialdifferenz gegeben (Bild 6). Diesen Potentialanstieg kann man prinzipiell nicht durch Anlegen einer Kompensationsspannung beseitigen, solange der Gleichgewichtsstrom noch unterhalb des Sättigungsstromes liegt. Die Einführung einer zusätzlichen Spannung  $V_b$  führt sofort zu einer Erhöhung des Stromes, so daß die Potentialdifferenz zwischen Probe und Referenzelektroden erhalten bleibt. Im Zusammenwirken mit dem automatischen Abgleich, wie





gibt bei gleicher Potentialdifferenz jedoch ein größeres  $V_r$  und verbessert das Signal - Rausch Verhältnis, weil  $V_r$  proportional zu  $R$  und das Widerstandsrauschen proportional zu  $R^{1/2}$  ansteigt.

### 3.5 Fehlereinflüsse

Die Zuverlässigkeit von Messungen mit der Schwingkondensator-methode hängt von der Einhaltung einiger weiterer Bedingungen ab, die in der Literatur hinreichend diskutiert sind [21], [26] und hier nur kurz erwähnt werden sollen:

1. Die Austrittsarbeit der Referenzelektrode muß konstant gehalten werden. Bei Adsorptionsexperimenten mit Cäsium kann dies erreicht werden, indem man auf der kalten Referenzelektrode Cäsium kondensieren läßt [9] und sicherstellt, daß keine Erwärmung erfolgt, die den Bedeckungsgrad auf einen Betrag absenkt, der wesentlich unter 1 Monolage liegt.
2. Kapazitäten zwischen der beweglichen Elektrode und anderen Oberflächen als der Gegenelektrode müssen entweder durch die Geometrie der Anordnung minimal gemacht oder in eine Erdschleife geschaltet werden.
3. Die Entstehung elektrischer Felder in der Nähe der Elektrodenanordnung durch Oberflächenladungen auf Isolatoren muß durch Abschirmung oder Verwendung von leitfähigen Materialien ausgeschlossen werden.
4. Die Einstreuung von Strömen - insbesondere von solchen, die die Periodizität der Kondensatorschwingung haben - muß vermieden werden. Solche Ströme können durch elektromagnetische Einstreuung vom Antrieb des Schwingkondensators oder durch Mitschwingen beweglicher Leitungen (Reibung) erzeugt werden. Bei Cäsiumadsorption sind die Oberflächen photoempfindlich, so daß auch Lichtquellen (z.B. Vakuummeßröhren oder Heizwendel) Ströme in den Meßkreis einstreuen können.

5. Wenn der Meßkreis nicht isotherm ist, treten in Serie mit der Kontaktpotentialdifferenz auch Thermospannungen auf. Diese sind jedoch in der Regel von der Größenordnung  $\mu\text{V}/\text{grad}$  und können daher in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

#### 4. Die Apparatur

Es wurde eine Apparatur konstruiert und aufgebaut, mit der Adsorptionsisothermen von Cäsium auf Metallen mit Hilfe der beschriebenen Schwingkondensatormethode gemessen werden können.

##### 4.1 UHV-Komponenten

Die Apparatur (Bild 7) besteht aus einem ausheizbaren Ultra-hochvakuum- (UHV-) Rezipienten, der durch eine Ionengetterpumpe auf ein Endvakuum im  $10^{-10}$  Torr-Bereich evakuiert werden kann. Es besteht die Möglichkeit, die Pumpe durch ein UHV-Ganzmetallventil vom Rezipienten abzuschließen. Druck und Restgaszusammensetzung im Rezipienten können mit einem Ionisationsmanometer 5 und einem Quadrupol-Massenspektrometer 6 kontrolliert werden.

An den Rezipienten ist ein Reservoir 12 für metallisches Cäsium angeflanscht, in das durch einen Flansch 10 Cäsium aus einer Glasampulle mit Brechsiegel eindestilliert werden kann. Zwischen Cäsium-Reservoir und Rezipient ist ein UHV-Ganzmetallventil mit Edelstahl-Dichtplatte und Stellite-Messerschneide installiert, das eine gute Beständigkeit gegen Cäsium aufweist. Das Cäsium-Reservoir ist über einen Rücklaufkühler 13 an eine separate Ionengetterpumpe angeschlossen. Diese Anordnung ermöglicht ständiges Abpumpen von Restgasen über dem Cäsium, ohne daß größere Mengen Cäsium in die Ionengetterpumpe eindringen können: verdampftes Cäsium sublimiert im Rücklaufkühler bei ca  $15^{\circ}\text{C}$  und kann, falls dies erforderlich ist, nach Temperatur-

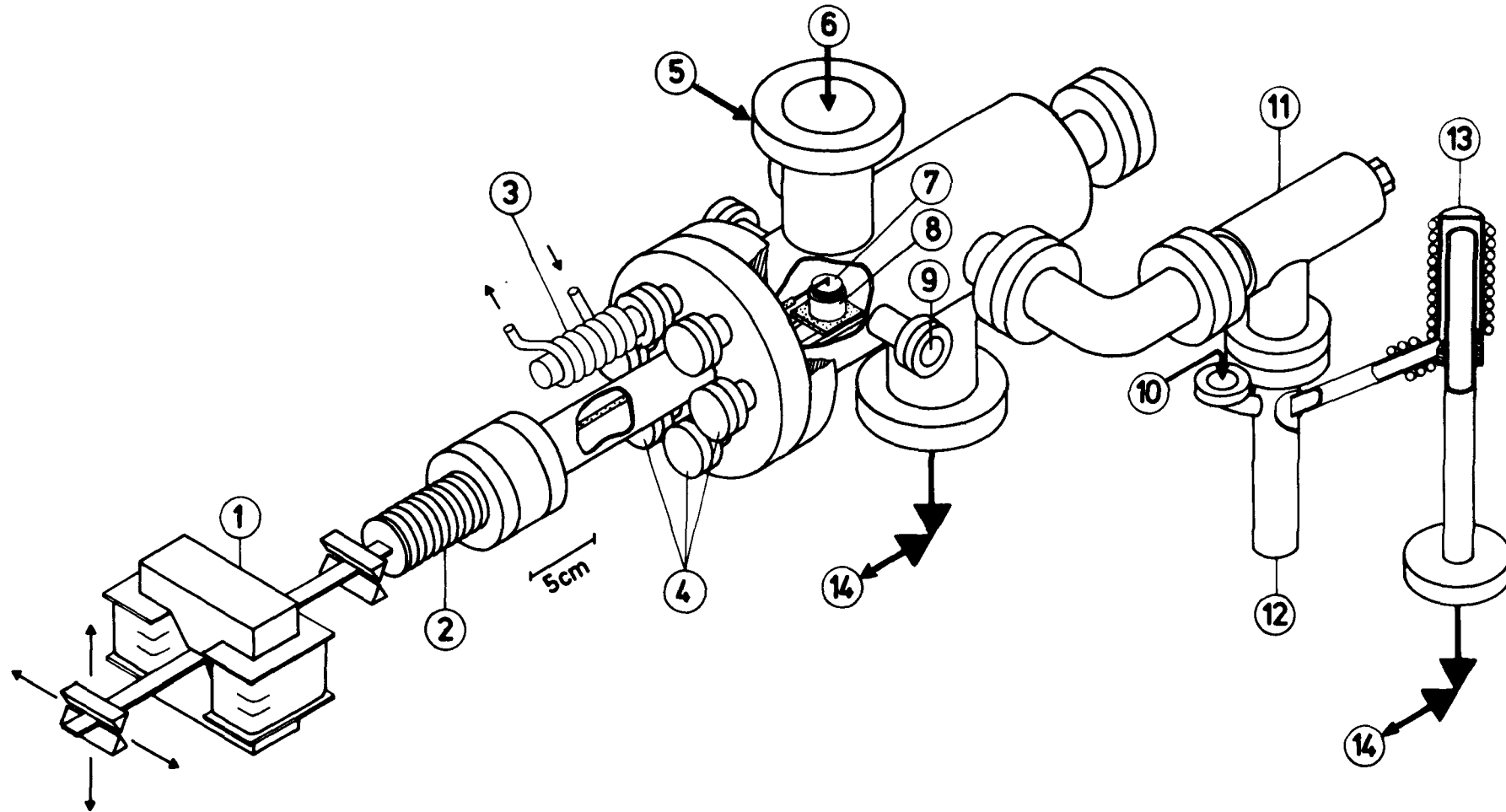


Bild 7: UHV-Apparatur zur Messung von Adsorptionsisothermen (Cs auf Metallen) mit der Schwingkondensator Methode. (1 elektrom. Erreger, 2 Wellenbalg, 3 FET-Vorverstärker, 4 elektr. Durchführungen, 5 Ionisationsmanometer, 6 Quadrupol-Massenspektrometer, 7 Referenzelektrode, 8 Probe mit Heizung (7 und 8 vergrößert), 10 Flansch für Cs-Ampulle, 11 Ventil, 12 Cs-Bad, 13 Rücklaufkühler, 14 Ionengetterpumpe).

erhöhung im Kühler bis an den Schmelzpunkt von Cs ( $29^{\circ}\text{C}$ ) in das Reservoir zurücklaufen. Die gesamte Schwingkondensatoranordnung ist auf einem 6" (o.d.) Flansch angebracht und somit für Montagearbeiten relativ leicht zugänglich. Sie besteht aus einem Anregungsmechanismus, 1,2 einem kühlbaren Vorverstärker 3 und der Schwingkondensatoranordnung, 7,8. Mehrere  $3/4$ "-Flansche, 4, sind für die Montage elektrischer UHV-Durchführungen vorgesehen.

Der evakuierbare Teil der Apparatur ist bis  $400^{\circ}\text{C}$  ausheizbar, mit Ausnahme des Rücklaufkühlers, der nur bis  $250^{\circ}\text{C}$  erhitzt wurde. Die Heizung der Leitungssysteme erfolgt durch elektrische Heizbandagen, während der Rezipient und der obere Teil des Cäsium-Reservoirs in eine Heizglocke eingepaßt sind. Durch eine Heißluftumwälzung in der Glocke durch Tangentiallüfter zur Unterstützung der Konversion war insbesondere auch eine sehr gleichmäßige Erwärmung des Rezipienten und des Cäsiumbades im Temperaturbereich bis  $100^{\circ}\text{C}$  mit maximalen Temperaturdifferenzen von  $3^{\circ}\text{C}$  möglich. Die Temperatur am unteren Teil des Cäsiumbades ist durch eine elektrisch beheizte Kupfermanschette mit einer Genauigkeit von  $0.5^{\circ}\text{C}$  regelbar. Ein anschraubbarer Kühler kann diesen Teil auch auf Kühlwassertemperatur oder fl.- $\text{N}_2$ -Temperatur abkühlen. (Die Heizvorrichtungen sind in Bild 7 nicht dargestellt.)

Das Schwingkondensator-Meßsystem ist im Einzelnen wie folgt aufgebaut: Die Anregung erfolgt durch einen Elektromagneten mit asymmetrischen Polschuhen, in dessen Feld ein zwischen zwei Schneidenpaaren eingespannter Weicheisenstab zu transversalen Schwingungen angeregt werden kann. Der Weicheisenstab wird mit Hilfe eines Wellenbalges aus Stahl beweglich in den UHV-Rezipienten hineingeführt. An dem in den Rezipienten hineinragenden Ende des Weicheisenstabes ist ein ca 20 cm langer und 3 mm starker  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stab befestigt, an dem schließlich die Referenzelektrode mit einem 1 mm starken Wolframdraht starr befestigt ist. Durch eine in Bild 7 nicht gezeigte Halterung ist eine Änderung des Abstandes der Schneidenpaare und eine Verschiebung des Elektromagneten längs des Eisenstabes möglich, so daß das schwingende System abgestimmt werden kann.

Diese Konfiguration stellt ein "weiches" Schwingungssystem mit niedriger Eigenfrequenz - bestehend aus einem eingespannten Weicheisenstab und dem an ihm befestigten Wellenbalg - dar, an das ein viel "härteres" Schwingungssystem von hoher Eigenfrequenz, nämlich der Aluminiumoxid-Stab, angekoppelt ist. Eine solche Anordnung hat die Eigenschaft, daß das harte System unabhängig schwingen kann, so daß die Auslenkung der Referenzelektrode tatsächlich eine Summe der beiden Schwingungen darstellt und nicht etwa bereits durch die niedrige Frequenz moduliert ist. Eine Eigenschwingung des weichen Systems konnte bei 37 Hz angeregt werden; sie wird im Wesentlichen durch die Eigenfrequenz des Faltenbalges bestimmt und ist daher nur schwach abhängig von der Einstellung der Schneidenpaare. Bei Ansteuerung des Elektromagneten mit der Summe einer 37 Hz- und einer 171 Hz-Schwingung konnten bei geeigneter Einstellung der Schneidenpaare jedoch Oberwellen erzeugt werden, die eine Eigenschwingung des angekoppelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stabes bei 342 Hz erregten. Die Halterung, in der das schwingende System aufgehängt ist, läßt eine Justierung der Referenzelektrode in zwei Richtungen zu, die in Bild 7 durch Pfeile angedeutet sind. Dies wird durch ein kardanisches Gelenk ermöglicht, dessen Achsen sich in der Achse des Wellenbalges schneiden. Durch zwei Mikrometerschrauben ist die Einstellung bis auf weniger als 0.1 mm reproduzierbar.

Starr mit dem 6"-Flansch verbunden ist ein mit Wasser kühlbare Gehäuse 3, das den Arbeitswiderstand und einen FET-Vorverstärker in integrierter Bauweise (TO5-Abmessungen) aufnimmt. Das Gehäuse ist direkt mit einer auf dem Flansch montierten, elektrischen Koaxialdurchführung verschraubt. Durch diese Maßnahme wird die Parallelkapazität so klein wie möglich gemacht und es werden Fehler durch Einstreuung ausgeschlossen. Die Kühlung des Verstärkers ermöglicht das Aufheizen des gesamten Rezipienten, ohne daß die zulässigen Temperaturgrenzen der elektronischen Bauteile überschritten werden. Eine Teflonisolierung zwischen dem Verstärkergehäuse und der Koaxialdurchführung läßt einen steilen Temperaturgradienten zu. In Verbindung mit einer elektrischen Zusatzheizung, die um die Durchführung ge-



wickelt ist, kann diese Stelle trotz des kalten Verstärkers auf derselben Temperatur gehalten werden wie der gesamte Rezipient. Das Verstärkergehäuse ist gegen den Innenraum der Heizglocke mit Isolierwolle thermisch gut abgeschirmt.

#### 4.2 Die Probenanordnung

Die Konstruktion der eigentlichen Kondensatoranordnung mußte auf folgende Erfordernisse Rücksicht nehmen:

1. Die Referenzelektrode aus polykristallinem Wolframblech sollte hoch ausgeheizt werden können (über  $2500^{\circ}\text{C}$ ), um durch Alterung bei hohen Temperaturen zu einer stabilen Kristallstruktur zu kommen, die für eine Langzeitkonstanz der Austrittsarbeit Voraussetzung ist. Während der Messungen ist eine Heizung der Referenzelektrode nicht erforderlich.
2. Die Probe muß nur bis zu Temperaturen von ca  $1000^{\circ}\text{C}$  geheizt werden können; dies jedoch auch während des Meßvorganges und in Anwesenheit einer Cs-Atmosphäre. Das bedeutet, daß die Aussendung von Elektronen von der Probenheizung zur Referenzelektrode möglichst weitgehend unterdrückt werden muß, weil durch einen solchen Elektronenstrom der Gleichstromanteil zum Meßsignal erhöht und damit der Meßbereich eingeschränkt wird (siehe 3.4). Diese Bedingung ist besonders deshalb schwierig zu erfüllen, weil durch die Anwesenheit von Cs die Elektronenemission gerade besonders verstärkt wird und weil in der Nähe des Schwingkondensators keine elektrischen Felder zur Unterdrückung der Emission angewendet werden können. Wegen der Photoempfindlichkeit der Cs-Schichten muß darüberhinaus auch die Aussendung von Licht bei der Probenheizung ausgeschlossen werden. Diese Überlegungen führten zu der in Bild 8 gezeigten Konstruktion.

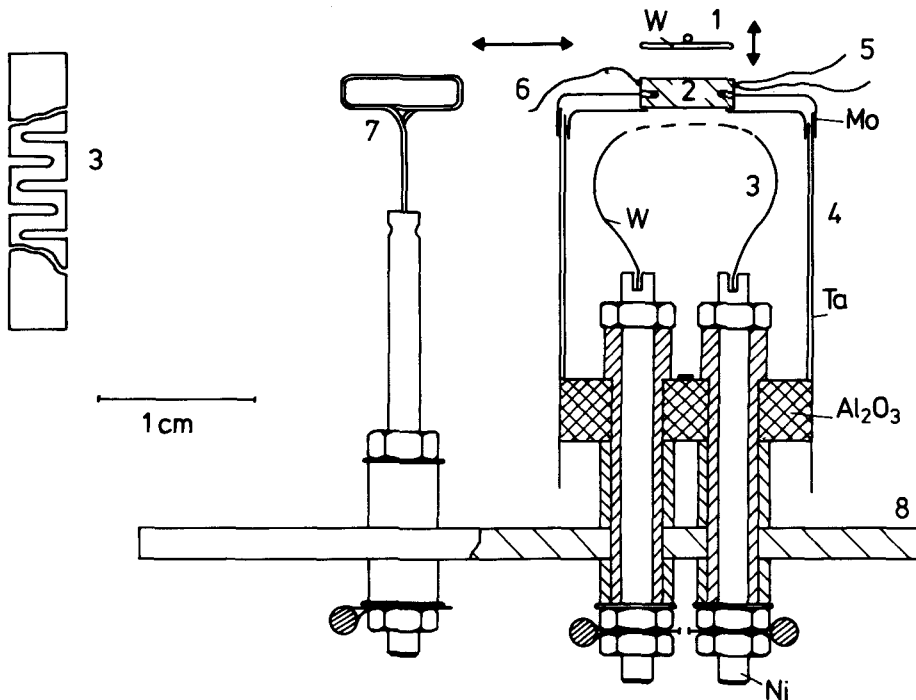


Bild 8: Probenhalterung mit abgeschirmter Strahlungsheizung. (1 Referenzelektrode, 2 Probe, 3 Heizwendel, 4 Abschirmung, 5 Thermoelement, 6 Potentialabgriff, 7 Drahtwendelemitter zum Heizen der Referenzelektrode, 8 Grundplatte)

Für die Probe wurde eine abgeschirmte Strahlungsheizung und für die Referenzelektrode eine einfache Elektronenbeschussheizung vorgesehen. An der ca 3 mm dicken Probe 2, die einen Durchmesser von 6.3 mm hat, sind durch Funkenerosion seitlich zwei parallele Schlitzte angebracht, in die zwei Mo-Drähte eingelegt werden. Die Probe ist in die Mittelbohrung eines runden, deckelförmig gepreßten Mo-Blechtes eingepaßt und durch Punktschweißen der Drähte auf dem Deckel befestigt. Mit ihrem unteren Rand liegt die Probe auf einem zweiten, ähnlichen Deckel mit etwas kleinerer Bohrung auf; beide Deckel bilden zusammen mit zwei zylindrisch gebogenen Ta-Blechen eine verschachtelte Abschirmung 4, die sich auf eine Konstruktion aus Aluminiumoxid-Bauteilen abstützt. Die gesamte Anordnung ist mit zwei Gewindestäben aus Nickel gegen eine Grundplatte 8 aus V2A-Stahl verschraubt; die Grundplatte ist fest mit dem 6"-Flansch verbunden.

Die Nickelstäbe übernehmen auch die Funktion der Stromzuleitung zu einer speziellen Heizwendel 3, die oben in die Ni-Stäbe eingeklemmt ist. Die Heizwendel besteht aus einem ebenen, 50  $\mu$  starken Wolframblech, das mittels Funkenerosion zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes wechselseitig eingesägt wurde. Die Querschnittsverengung durch Einsägen beschränkt sich auf den Bereich der Wendel, der genau unterhalb der Probe angeordnet ist. Bei Stromdurchgang wird daher gezielt diese Stelle der Wendel erhitzt, die zudem bevorzugt nach oben und unten und weniger zur Seite hin abstrahlt. So wird eine effektive Erwärmung der Probe erreicht, während die Abschirmung relativ kalt bleibt und die glühende, hochemittierende Fläche der Wendel minimal ist. Der Vorteil der anisotropen Abstrahlung dieses Wendeltyps gegenüber einer mehr isotrop abstrahlenden Drahtwendel kommt natürlich nur deshalb zum Tragen, weil die gesamte Heizungsanordnung ein schlechter Hohlraumstrahler ist. Die Wirksamkeit der beschriebenen Maßnahmen kann daraus abgeschätzt werden, daß bei einer Probentemperatur von 1000°C die Abschirmung lediglich dunkle Rotglut zeigt. Eine Probentemperatur von 1000°C wird bei ca 10A Heizstrom und einer elektrischen Leistung von ungefähr 100 W erreicht.

Seitlich von der Probenhalterung ist auf der Grundplatte noch eine Wolframdraht-Kathode 7 montiert, über die die Referenzelektrode geschwenkt werden kann. Nach Demontage des Vorverstärkers kann eine Hochspannung zwischen diese Kathode und die Referenzelektrode gelegt werden, so daß eine einfache Elektronenbeschußheizung erfolgt.

Die elektrischen Anschlüsse für die Heizungen sind jeweils einzeln an UHV-Hochstromdurchführungen auf den Flanschen 4 (Bild 7) angeschlossen. Ein äußerst dünnes Thermoelement ( $\phi = .003''$ ) vom Typ W-Re 3% / W-Re 25% mißt die Temperatur der Probe mit geringstmöglicher Wärmeableitung und bietet Gewähr für gute chemische Stabilität in der Cs-Atmosphäre. Es ist an den Rand der Probe in der Nähe der Meßfläche punktgeschweißt und wird über eine Mehrfachdurchführung mit Eisen-Konstantan Paarungen auf einem der Flansche 4 in einer Weise

angeschlossen, die später beschrieben wird. Gleichfalls an die Probe angepunktet ist ein Potentialabgriff, der über eine separate Koaxialdurchführung herausgeführt wird. Schließlich ist die Referenzelektrode über einen sehr dünnen Wolframdraht ( $\varnothing = 0.07 \text{ mm}$ ), der eine äußerst kleine Kapazität gegenüber den Wänden des Rezipienten hat und zudem die Bewegung der Referenzelektrode nicht behindert, an die Koaxialdurchführung angeschlossen, auf der außen der Vorverstärker montiert ist.

Neben diesen mechanischen Komponenten wird der meßtechnische Teil der Apparatur aus Vorrichtungen für die Druckmessung, die Messung und Regelung von Temperaturen und für die Auswertung des Schwingkondensatorsignals gebildet.

#### 4.3 Vorrichtung zur Druckmessung

Für die Messung des Gesamtdruckes wurde eine Bayard-Alpert Ionisationsröhre (Varian; Typ UHV-24) verwendet, die unweit der Schwingkondensatoranordnung frei ins Rezipientenvolumen ragt. Die Röhre ist mit einer Thorium-plattierten Iridiumkathode ausgerüstet und wird mit einem Steuergerät (Varian; Typ Dual Range Ionization Gauge - 971 1008) betrieben, das sich durch kurze Einstellzeiten auch in niedrigen Druckbereichen auszeichnet. Wie später gezeigt wird, ist eine solche Anordnung auch geeignet, Cs-Dampfdrucke zu messen.

Die Kontrolle der Restgaszusammensetzung geschieht mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (Balzers; Typ QMG 311) dessen Analysatorsystem (QMA 140) wegen der Cs-Atmosphäre keinen SEV sondern nur einen Faraday-Auffänger besitzt.

#### 4.4 Vorrichtung zur Temperaturmessung

Die Temperaturmessung an den Wänden des Rezipienten geschieht mit insgesamt 12 NiCr/Ni Thermoelementen (DIN 43710), die über eine gemeinsame Ausgleichsstelle ( $50^{\circ}\text{C}$ ) an einen Punktdrucker angeschlossen sind. Die Lufttemperatur in der Heizglocke sowie die Cs-Reservoir-Temperatur wurden durch gesonderte NiCr/Ni-Thermoelemente gemessen und waren durch Thyristorsteller regelbar. Besondere Maßnahmen erforderte dagegen die Messung der Proben temperatur mit einem WRe 3% / WRe 25% - Thermoelement, da keine UHV-Durchführung mit dieser Thermopaarung greifbar war, andererseits jedoch mit wechselnden Temperaturgradienten zwischen dem inneren und dem äußeren Anschluß der Durchführung gerechnet werden muß. Es wurde daher eine Durchführung mit Eisen-Konstantan-Paarung verwendet, die entsprechend Bild 9 verschaltet wurde. Da die Drähte der Durchführung eng benachbart durch einen Flansch geführt sind, kann man davon ausgehen, daß die Übergangsstellen von Fe auf WRe 3% bzw. WRe 25% stets die gleiche - zeitlich jedoch nicht konstante - Temperatur  $T_D$  annehmen. Die Vergleichstemperatur  $T_V$  wird durch einen Peltostaten mit einer Genauigkeit von 1/10 Grad auf  $0^{\circ}\text{C}$  gehalten. Unter diesen Bedingungen ist  $U_1$  die Differenz der Thermospannungen von WRe 3% gegen WRe 25% bei der zu messenden Proben temperatur  $T$  und bei der Temperatur  $T_D$ .  $U_2$  ist die Thermospannung von Fe gegen Konstantan bei der Temperatur  $T_D$ , wenn die Skala auf  $0^{\circ}\text{C}$  bezogen ist. Damit kann  $T$  aus den Tabellen für die Thermospannungen berechnet werden.

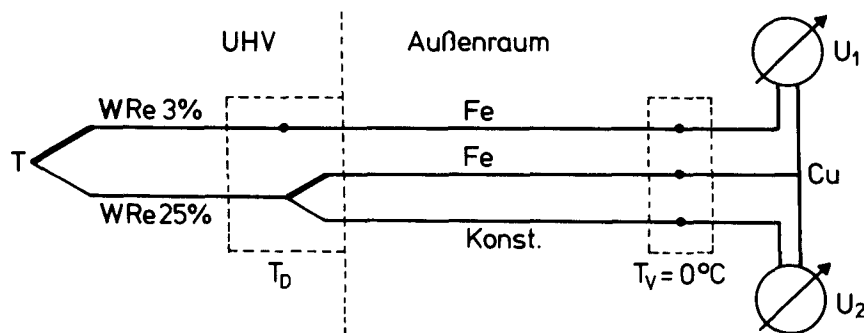


Bild 9: Schaltung zur Messung der Proben temperatur. ( $T_D$  = Temperatur der Durchführung;  $T_V$  = Temperatur der Vergleichsstelle.)

#### 4.5 Vorrichtung zur Messung des Schwingkondensatorsignals

Die Auswertung des Schwingkondensatorsignals besteht in der Messung der durch den Verschiebungsstrom an dem hochohmigen Widerstand  $R$  und der Kapazität  $C_r$  erzeugten Wechselspannung  $V_r$  und des Gleichspannungsanteils  $i_o R$ , der durch den Emissionsstrom entsteht. Wegen der Überlegungen in 3.4 wurde der Widerstand  $R$  auf den für Schwingkondensatormessungen ungewöhnlich niedrigen Wert von  $5.6 \text{ M}\Omega$  festgelegt. Die bei der Kompensation angestrebte Empfindlichkeit von  $10 \text{ mV}$  für die Größe  $i_o R + V_b - V_c$  konnte damit auch in Anwesenheit größerer Emissionsströme eingehalten werden. Das Wechselspannungssignal betrug für eine Verstimmung der Kompensation von  $10 \text{ mV}$  ca  $1 \mu V_{ss}$  für die Trägerwelle; die Modulationsamplitude war eine Größenordnung kleiner. Dieses Wechselspannungssignal stellte die Meßgrenze für die in Bild 10 gezeigte Anordnung dar; dabei beträgt die Einstellzeit des Gesamtsystems bei Änderungen von  $V_c$  einige Sekunden.

Die Potentialverhältnisse sind bei dieser Schaltung so gewählt, daß die Summe der Kompensationsspannung  $V_b$  und der Gleichspannung  $i_o R$  durch eine Spannungsquelle zwischen dem Erdpunkt und dem Probenpotential eingeführt wird. Die Spannungsquelle wird durch eine elektronische, analoge Additionsschaltung 1 verwirklicht (Operationsverstärker  $\mu A 741 \text{ C}$ ). Die Referenzelektrode wird über den Widerstand  $R$  mit dem Erdpotential verbunden; sie bildet damit die "hochohmige" Seite des Kreises, an der das Signal abgenommen und den Verstärkern zugeführt wird. Diese Anordnung hat zum einen den Vorteil, daß die Verstärkereingänge einseitig auf Erdpotential geführt werden können; zum anderen treten im abgeglichenen Zustand keine großen Potentialdifferenzen - d.h. solche von der Größenordnung  $V_c$  - zwischen der beweglichen Referenzelektrode und den Wänden des Vakuumsystems auf; beide haben nämlich etwa die gleiche Austrittsarbeit, weil sie auf niedrigem Temperaturniveau liegen und daher stets vollständig mit Cs bedeckt sind. Die Potentialdifferenz zwischen der Referenzelektrode und den



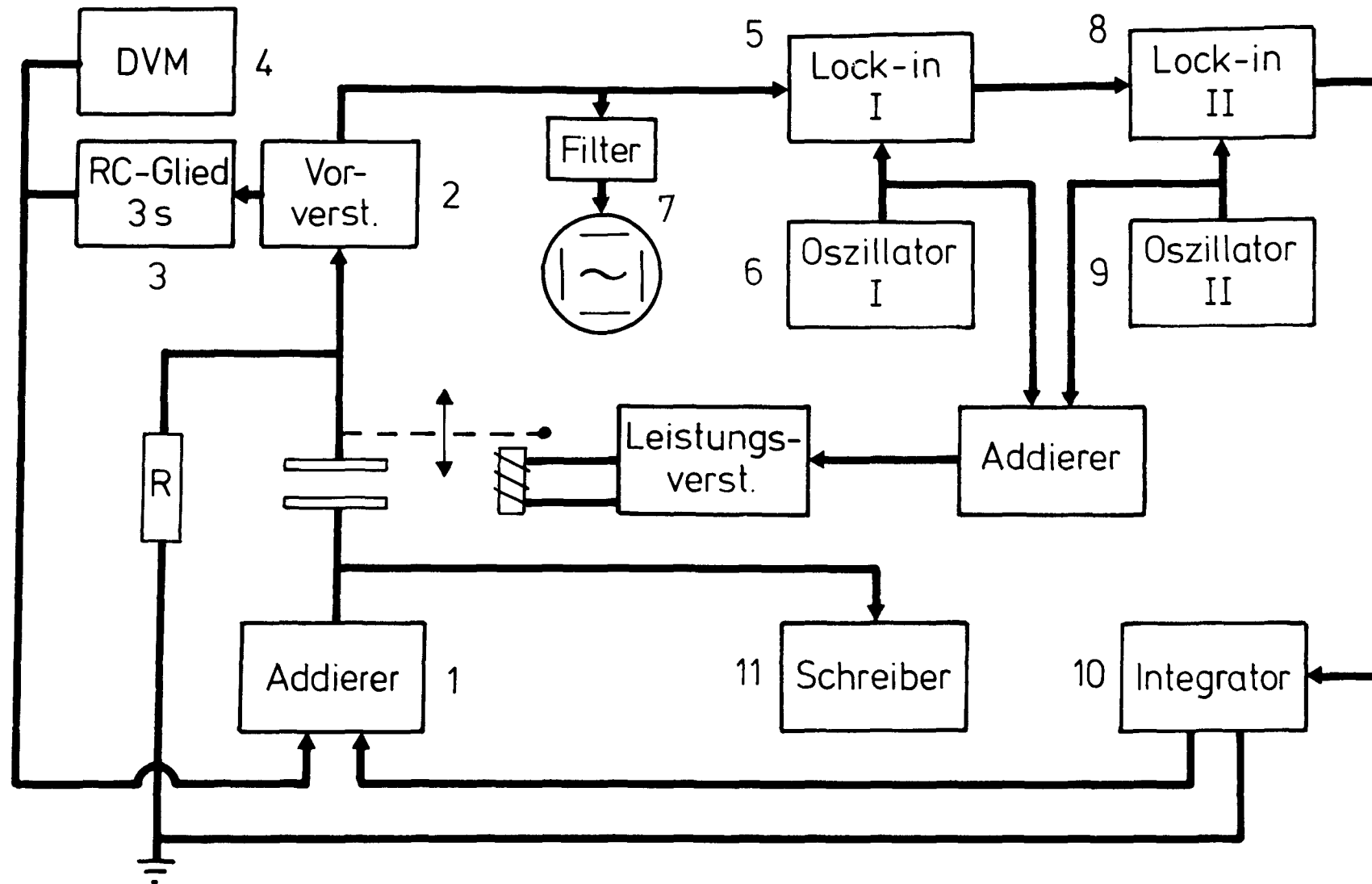


Bild 10: Blockschaltbild der Doppelmodulationsmethode (Erklärung im Text).

Wänden wird so durch die Größe  $i_0 R$  bestimmt, die nur bei großen Probentemperaturen und im Bereich des Austrittsarbeitsminimums Werte von der Größenordnung 100 mV annimmt.

Das Signal wird zunächst dem Vorverstärker 2 zugeführt, der zusammen mit dem Widerstand R in dem unmittelbar am Vakuum-system angeflanschten Gehäuse untergebracht ist. Es handelt sich um einen Operationsverstärker mit FET-Eingang vom Typ LH 740 AC im TO 5 - Gehäuse, der als Impedanzwandler mit der Spannungsverstärkung 1 in Folgerschaltung arbeitet. Der Operationsverstärker ist mit einer Offset-Null-Einstellung versehen, die es erlaubt, mit Hilfe eines Miniatur-Trimpmpotentiometers das Ausgangspotential mit einer Empfindlichkeit von 0.1 mV dem Eingangspotential anzugleichen und somit eine Gleichspannungsmessung ermöglicht. Die Temperaturstabilität dieser Anordnung ist besser als  $10^{-4}$  V/grad und bedeutet keine Beeinträchtigung der Meßergebnisse im Rahmen der angestrebten Empfindlichkeit von 10 mV.

Am Ausgang des Impedanzwandlers wird in einem Zweig der Gleichspannungsanteil des Signals, gebildet über ein RC-Glied 3 mit einer Zeitkonstanten von 3 s, einem Digitalvoltmeter 4 und einem Eingang des Addierers 1 zugeführt. In einem zweiten Zweig wird der periodische Anteil des Signals an den Eingang eines Lock-in-Verstärkers 5 (Brookdeal; Typ 402) gelegt. Er erhält sein Referenzsignal von dem Sinusgenerator 6, der den Anteil für die Anregung des Schwingkondensators mit der Trägerfrequenz  $\omega/2\pi$  liefert. Das Potential am Ausgang des Lock-in-Verstärkers ist somit der Amplitude der Trägerwelle proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor durch Einstellung des eingebauten Phasenschiebers auf die Phasenlage der Trägerwelle maximal gemacht wird. Stellt man die Ausgangszeitkonstante des Lock-in-Verstärkers 5 so ein, daß die Frequenz der Modulation  $\tilde{\omega}/2\pi$  nicht wesentlich gedämpft wird, so erhält man eine Gleichspannung, die von einer Wechselspannung der Frequenz  $\tilde{\omega}/2\pi$  überlagert ist. Die Amplitude der überlagerten Wechselspannung ist der Amplitude der Modulation proportional. Parallel zum ersten Lock-in-Verstärker wird das Signal einem

Oszillographen 7 (Tektronix; Typ 564 B) zugeführt; bei schmalbandiger Einstellung der Eingangsfiler dieses Gerätes kann das Signal zu Kontrollzwecken hinreichend gut dargestellt werden.

Ein zweiter Lock-in-Verstärker 8 (PAR; Typ 126) wird auf die Frequenz  $\tilde{\omega}/2\pi$  abgestimmt, indem er das Referenzsignal von dem Sinusgenerator 9 erhält, der den niederfrequenten Anteil für die Anregung des Schwingkondensators liefert. Dieser Lock-in-Verstärker wird am Ausgang des ersten angeschlossen, so daß das Potential an seinem Ausgang der Amplitude der Modulation proportional ist. Auch hier erfolgt die Einstellung des Phasenschiebers auf maximale Ausgangsspannung.

Die Kompensationsspannung  $V_b$  wird - wie bereits beschrieben - durch Integration des Ausgangssignals des zweiten Lock-in-Verstärkers gewonnen. Das verwendete Gerät bietet diese Möglichkeit durch einen eingebauten Integrator 10, der mit einer Zeitkonstanten von 1 s betrieben wurde. Aus der so gewonnenen Kompensationsspannung und aus dem Gleichspannungsanteil  $i_0 R$  wird im Addierer 1 die Spannung  $i_0 R - V_b$  gebildet und an die Probe angelegt. Diese Spannung wird ebenfalls auf einem Digitalvoltmeter 8 angezeigt und kontinuierlich auf einem x-t-Recorder 11 dargestellt; sie gibt bis auf das Vorzeichen die Kontaktpotentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten an. Da auch der Addierer verglichen mit der Empfindlichkeit von 10 mV nur einen vernachlässigbaren Fehler erzeugt, wird die Genauigkeit des Abgleichs durch die Meßelektronik nicht eingeschränkt. Die Gesamtzeitkonstante, mit der das System Änderungen der Kontaktpotentialdifferenz folgen kann, beträgt bei einer Empfindlichkeit von 10 mV etwa 3 s.

Zu Vergleichszwecken wurde die Meßeinrichtung auch einmal mit einem Widerstand  $R$  von 1000 M $\Omega$  ausgerüstet und bei kalter Probe betrieben. Widerstände dieser Größenordnung sind bei Schwingkondensatormessungen sonst durchaus üblich. Bei einer Gesamtzeitkonstanten von 1 s ergab sich dabei für die Doppelmodulationsmethode eine Empfindlichkeit von 1 mV. Bei Betrieb in der konventionellen Einfrequenz-Technik mit 341 Hz wurde

bei der gleichen Zeitkonstanten eine Empfindlichkeit von  $100\text{ }\mu\text{V}$  erreicht, so daß die Grenze der Meßgenauigkeit auslegungsbedingt durch Thermokräfte und durch die Temperaturkoeffizienten der elektronischen Bauteile gegeben waren. Man sieht ferner, daß bei sonst gleichen Bedingungen die Empfindlichkeit weit weniger stark als  $R$  erhöht wird, wenn man den Bereich  $RC_T\omega \approx 1$  erreicht oder überschreitet. Daher sind so große Widerstände nur bei sehr niedrigen Frequenzen sinnvoll, wobei sich jedoch die Zeitkonstanten entsprechend verlängern.

#### 4.6 Vorrichtung zur Einstellung der Cäsium-Dampfdrucke

Die Messung von Adsorptionsisothermen erfordert neben der Messung der Temperatur der Probe und des Bedeckungsgrades ihrer Oberfläche mit dem Adsorbat als dritten Parameter die Messung des Dampfdruckes des Adsorbates im Volumen über der Oberfläche. Insbesondere bei höheren Cs-Dampfdrucken ist es bequem, den Dampfdruck über das thermodynamische Gleichgewicht mit der flüssigen Phase festzulegen: Wenn sich in einem Rezipienten ein Reservoir mit Cs von der Temperatur  $T_{Cs}$  befindet, so stellt sich im gesamten Rezipienten der Cs-Dampfdruck ein, der der Temperatur  $T_{Cs}$  entspricht, wenn keine Stelle im Rezipienten kälter als diese Temperatur ist. Die Möglichkeit, auf diese Weise einen definierten Cs-Dampfdruck einzustellen, bietet die hier beschriebene Apparatur durch das angeflanschte Cs-Reservoir und durch die verschiedenen Heizvorrichtungen.

Durch kontinuierliche Austrittsarbeitsmessungen während der Einstellung des Cs-Dampfdruckes wurde jedoch festgestellt, daß die Einstellung eines Gleichgewichtes nur bei sehr hohen Dampfdrucken ( $> 10^{-3}$  Torr) mit einer hinreichend großen Geschwindigkeit erfolgt, die die experimentelle Anwendung dieses Verfahrens erlaubt hätte. So hohe Dampfdrucke sind aber bei Versuchen zur Spaltproduktablagerung nicht interessant. Die beobachteten langen Einstellzeiten werden plausibel, wenn man sich überlegt, daß nach dem Öffnen des Cs-Reservoirs zunächst über-

all auf den Wänden des Rezipienten fast eine Monolage Cäsium aufgebaut werden muß, ehe sich der Gleichgewichtsdruck einstellen kann. Bei einem Dampfdruck von z.B.  $10^{-7}$  Torr müssen dann aber auf jedem  $\text{cm}^2$  der Oberfläche etwa 100 mal mehr Cs-Atome adsorbiert werden, als sich im gesamten Volumen des Rezipienten befinden. Es wurde daher nach Möglichkeiten gesucht, die Einstellung des Dampfdruckgleichgewichtes zu beschleunigen. Eine Möglichkeit wurde darin gesehen, bei hohen Cs-Reservoirtemperaturen eine größere Menge Cs in den Rezipienten einzudestillieren und auf den Wänden kondensieren zu lassen. Durch gleichmäßiges Temperieren aller Wände des Rezipienten, die durch die Heißgasumwälzung in der Heizglocke ermöglicht wurde, sollte es dann zu einer schnellen Einstellung des Gleichgewichtes kommen, weil praktisch der gesamte Rezipient als Reservoir wirkt. Die Einstellzeit des Gleichgewichtes sollte so im Wesentlichen von der Zeit bestimmt werden, die erforderlich ist, um die Wände des Rezipienten gleichmäßig zu erwärmen. Dies dauert jedoch auf Grund der erheblichen Massen (Flansche) noch immer zu lange, um Routinemessungen zu ermöglichen. Außerdem zeigte sich, daß bei Änderungen der Proben-temperatur durch heiße Flächen in der Umgebung der Probenheizung das einmal eingestellte Gleichgewicht erheblich gestört wurde.

## 5. Versuche zur Messung des Cs-Dampfdruckes

Es wurde daher der Versuch unternommen, den Cs-Dampfdruck nicht definiert einzustellen, sondern den vorhandenen Dampfdruck mit Hilfe der eingebauten Bayard-Alpert-Röhre zu messen. Die Röhre war zunächst mit einer Wolfram-Kathode ausgerüstet. Mit dieser Bestückung ergab sich bei Einschalten der Kathode keine stationäre Druckanzeige, sondern die Anzeige driftete um bis zu zwei Zehnerpotenzen um schließlich ein Maximum zu durchlaufen. Danach nahm die Anzeige ab und erreichte nach längerer Zeit schließlich einen stationären Wert. Dieser war jedoch nicht reproduzierbar, wenn die Röhre abgeschaltet wurde. Beobachtet

man vor und nach dem Einschalten der Kathode die Austritts-arbeitsdifferenz zwischen der kalten, Cs-bedeckten Referenz-elektrode und einer Probe, die auf einer konstanten Temperatur von einigen hundert Grad ( $^{\circ}\text{C}$ ) gehalten wurde, so findet man, daß die Austritts-arbeitsdifferenz abgenommen hat. Dies läßt auf eine größere Cs-Bedeckung schließen, hervorgerufen durch einen erhöhten Dampfdruck. Es ist daher anzunehmen, daß die instationäre Anzeige darauf zurückzuführen ist, daß die Umgebung der Meßröhre von der Kathode erwärmt wird, so daß viel Cs ins Volumen desorbiert und den Druck erhöht. Es kommt also durch den Gebrauch der Meßröhre zu einer starken Änderung des zu messenden Druckes.

Die Röhre wurde deshalb mit einer Thorium-plattierten Iridium-Kathode ausgerüstet, die bei niedrigerer Temperatur arbeitet als die Wolfram-Kathode und daher die Umgebung weniger erwärmt. Die Temperatur der Kathode wird bei Anwesenheit von Cs noch weiter gesenkt, da das Ionisationsmanometer eine automatische Emissionsstromregelung besitzt. Durch die Erhöhung der Elektronenemission durch das Cs wird der notwendige Emissionsstrom bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Beim Einschalten der Kathode zeigte die Druckanzeige für eine kurze Zeit plateauartig einen stationären Wert, um dann zuzunehmen und ebenfalls ein Maximum zu durchlaufen, das jedoch flacher war, als im Fall der Wolfram-Kathode. Schaltete man die Meßröhre wieder aus, ehe der stationäre Wert verlassen wurde, konnte bei der Austritts-arbeitsdifferenz keine Änderung festgestellt werden. Daraus kann man schließen, daß die Thorium-plattierte Iridium-Kathode in einem kurzen Zeitraum nach dem Einschalten gar keine Störung des Druckes verursacht und später eine wesentlich geringere, als die W-Kathode. Da der stationäre Wert nur sehr kurzfristig angenommen wird (je nach Druck; minimal 1 s) war es entscheidend, daß das verwendete Ionisationsmanometer eine Anzeige mit kurzen Einschwingzeiten auch in niedrigen Druckbereichen ermöglichte.

Um zu zeigen, daß die "Plateau"-Werte tatsächlich ein Maß für den Cs-Dampfdruck sind, wurde ein Vergleich mit der Methode der Druckeinstellung über das thermodynamische Gleichgewicht durchgeführt. Nachdem der Rezipient auf einen Restgasdruck im kalten Zustand von einigen  $10^{-10}$  Torr evakuiert war wurde das Ventil zur UHV-Pumpe geschlossen und Cs aus dem Reservoir eindestilliert. Danach wurden Rezipient und Reservoir auf die gleiche Temperatur gebracht und der dadurch bedingte Anstieg des Cs-Druckes in der oben beschriebenen Weise als Funktion der Zeit gemessen. Bild 11 zeigt die abgelesenen Druckwerte  $p$  bei Temperaturen  $T_{Cs}$  des Reservoirs und des Rezipienten von  $40^{\circ}\text{C}$  und  $60^{\circ}\text{C}$ . Nach einigen Stunden wurden asymptotisch Druckwerte von  $6 \cdot 10^{-5}$  Torr bei  $60^{\circ}\text{C}$  und von  $1.5 \cdot 10^{-5}$  Torr bei  $40^{\circ}\text{C}$  erreicht. Die Anzeige eines Ionisationsmanometers ist von der Gasart abhängig. Die Geräte sind daher meist auf Stickstoff kalibriert und die Hersteller geben Listen mit Korrekturfaktoren für die wichtigsten Gasarten an. Da die Empfindlichkeit eines Ionisationsmanometers für schwere Elemente in guter

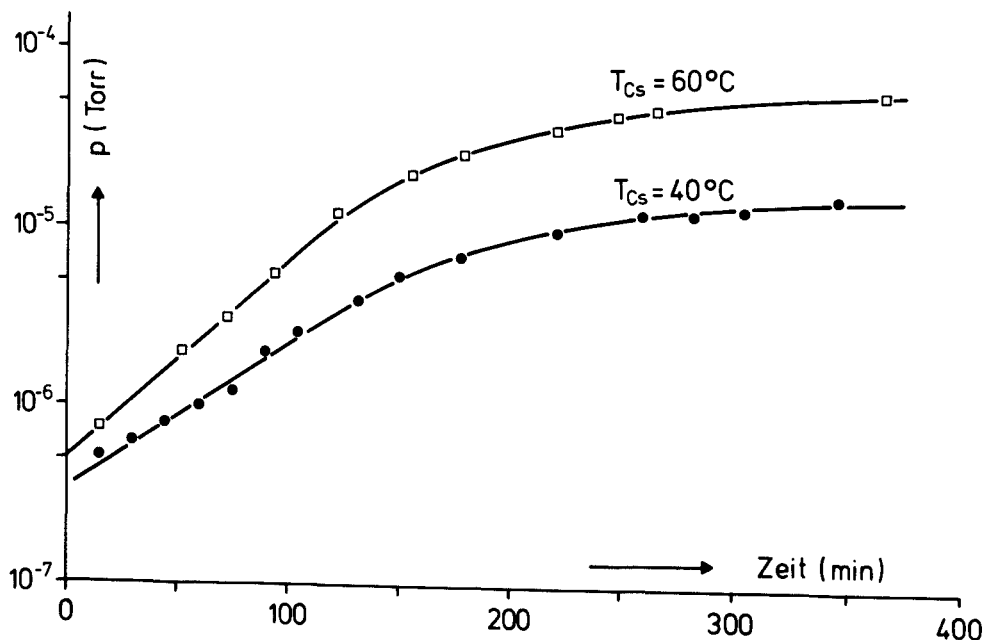


Bild 11: Druckanzeige des Ionisationsmanometers als Funktion der Zeit nach dem Öffnen des Cs-Reservoirs bei Temperaturen von  $T_{Cs} = 40^{\circ}\text{C}$  und  $T_{Cs} = 60^{\circ}\text{C}$ .

Näherung nur von der Ordnungszahl abhängig ist - und zwar linear - wurde versuchsweise für Cs derselbe Korrekturfaktor angewendet wie für Xenon. Dessen Ordnungszahl ist nur um 1 niedriger und der Korrekturfaktor ist mit 0.37 angegeben. Damit erhält man die korrigierten Cs-Dampfdrücke von  $2.2 \cdot 10^{-5}$  Torr bei  $60^{\circ}\text{C}$  und von  $5.6 \cdot 10^{-6}$  Torr bei  $40^{\circ}\text{C}$ . Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Dampfdruckkurve von Cäsium bei den angegebenen Temperaturen. In diesem Druckbereich kann also das Ionisationsmanometer zur Messung des Cs-Dampfdruckes verwendet werden.

Die Meßbarkeit von niedrigeren Cs-Dampfdrücken hängt davon ab, ob sich durch die Anwesenheit von Cs die Isolationswiderstände der Röhre soweit vermindern, daß Leckströme in der Größenordnung der zu messenden Ionenströme auftreten. Um dies zu untersuchen, wurde der Rezipient auf Raumtemperatur abgekühlt, das Cs-Reservoir verschlossen und das Ventil zur Ionengetterpumpe geöffnet. Dabei bleibt das Cs auf den Wänden, also insbesondere auch auf den Isolatoren, haften, während das Cs aus der Gasphase über einen großen Querschnitt abgepumpt wird. Die Druckanzeige ging dabei bis auf  $1 \cdot 10^{-8}$  Torr zurück. Daraus kann man schließen, daß Leckströme im Anzeigebereich von einigen  $10^{-8}$  Torr - entsprechend einem wahren Cs-Druck im oberen  $10^{-9}$  Torr Bereich - keinen wesentlichen Fehler im Meßergebnis verursachen. Wesentlich niedrigere Cs-Drucke können mit diesem Verfahren auch wegen des Restgasdruckes nicht zuverlässig gemessen werden.

Mit dem geschilderten Verfahren steht also eine Meßmethode zur Verfügung, die schnell und ohne Störung des Systems den Cs-Dampfdruck im Bereich von  $10^{-5}$  bis  $10^{-8}$  Torr zu messen gestattet. Durch die geometrische Anordnung der Meßröhre im freien Volumen des Rezipienten in unmittelbarer Nähe des Schwingkondensators kann davon ausgegangen werden, daß der gemessene Druck auch über der Probe herrscht.



## 6. Materialproben

Es wurden Adsorptionsisothermen von Cäsium auf zwei verschiedenen Hochtemperaturlegierungen aufgenommen, die für die Verwendung als HTR-Wandmaterialien in Frage kommen. Beide Materialien sind vorwiegend als Turbinenwerkstoffe diskutiert worden. Es handelt sich zum einen um den Werkstoff TZM, von dem eine Probe der Firma Radium zur Verfügung stand; sie wurde durch ein pulvermetallurgisches Verfahren hergestellt. Der zweite Werkstoff war Nimocast 713 LC, von dem eine Probe der Firma Deutsche Edelstahlwerke mit der Markenbezeichnung DEW-Vakumelt ATS 290 LC - G vorlag, die freundlicherweise vom Institut für Reaktorbaulemente (KFA-Jülich) zur Verfügung gestellt wurde.

### 6.1 Probenpräparation

Die Probenvorbereitung für die Austrittsarbeitsmessungen geschah auf folgende Weise: Zylindrische, runde Stäbe vom Durchmesser der Proben (6.3 mm) wurden aus dem Material auf der Drehbank hergestellt. Davon wurden die Proben mit einer Dicke von 2-3 mm durch Funkenerosion abgeschnitten. Dieses Verfahren vermeidet die Bildung von Rissen in der zu untersuchenden Oberfläche, wie sie bei Maschinenbearbeitung auftreten können. Danach wurde die Probenoberfläche geschliffen und poliert, Thermo- und Potentialabgriff angeheftet und die Probe in die Probenhalterung eingebaut. Die gesamte Anordnung wurde dann in reinst-Methanol gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Einbau in die UHV-Apparatur wurde diese evakuiert und ausgeheizt. Die eingebaute Probe wurde dann im Ultrahochvakuum auf eine Temperatur von maximal 950°C gebracht und solange dort gehalten, bis bei Absenkung der Temperatur auf 700°C ein Druck von weniger als  $1 \cdot 10^{-8}$  Torr aufrecht erhalten werden konnte. Ausheizen bei höherer Temperatur wurde vermieden, um die Struktur des Materials nicht zu beeinträchtigen.

Es kann angenommen werden, daß auf diese Weise adsorbierte gasförmige Verunreinigungen von der Probenoberfläche entfernt werden konnten, während Kohlenstoff in Form von Carbid vermutlich erhalten blieb.

## 6.2 Probencharakterisierung

### 6.2.1 Naßchemische Analyse

Tabelle 1 gibt die chemische Zusammensetzung der beiden Werkstoffe auf Grund von naßchemischen Analysen an. Im Fall von Nimocast, das vor allem Nickel und größere Beimengen von Chrom, Molybdän und Aluminium enthält, beruhen die Daten auf einem Werkszeugnis. Der Werkstoff TZM, der neben Molybdän nur geringe Anteile von Titan und Zirkon enthält, wurde freundlicherweise von der Zentralabteilung für Chemische Analyse (KFA-Jülich) analysiert.

Tabelle 1: Werkstoffzusammensetzung der Proben

Element	TZM	Nimocast 713 LC
C	-	0.06 %
Si	-	0.05 %
Mn	-	0.03 %
Cr	-	11.72 %
Mo	Rest	4.48 %
Ni	-	Rest
Nb/Ta	-	1.98 %
Ti	0.48 %	0.75 %
Al	-	6.01 %
B	-	0.01 %
Zr	unter 0.02 %	0.10 %
Co	-	0.03 %

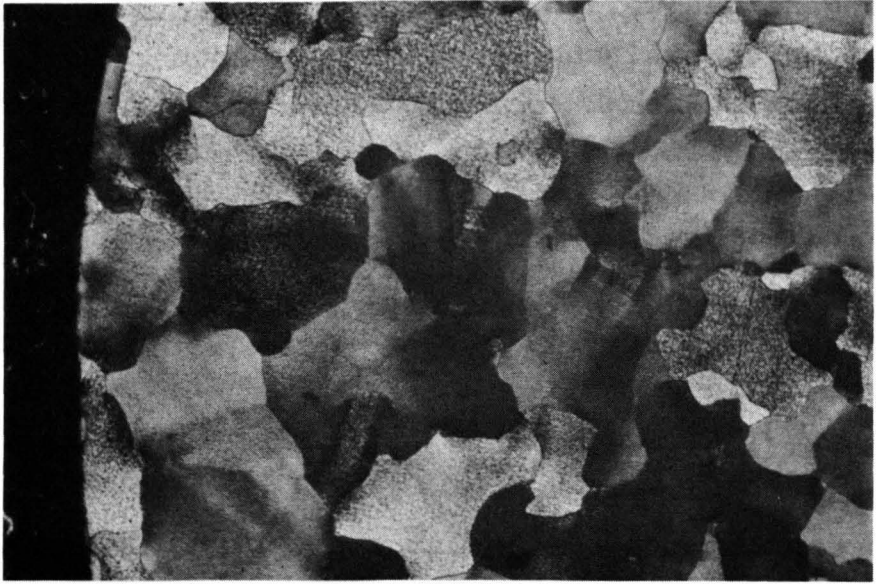


Bild 12a: Farbätzung einer TZM-Probe ( $1\text{ cm} \cong 100\text{ }\mu$ )

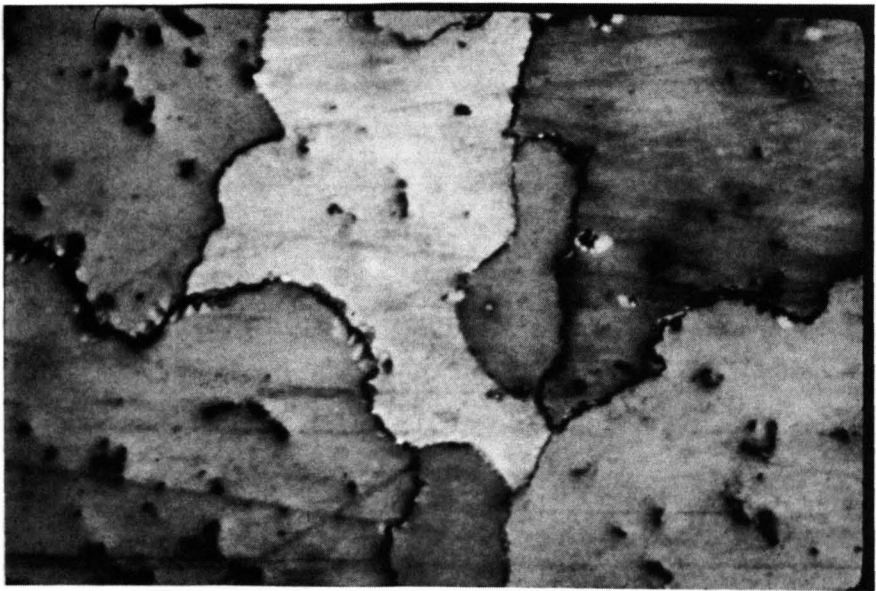


Bild 12b: Farbätzung einer Nimocast-Probe ( $1\text{ cm} \cong 100\text{ }\mu$ )

### 6.2.2 Farbätzung

Farbätzungen der beiden Materialien geben Aufschluß über die Kornstruktur. Während TZM Körner in der Größenordnung von 100  $\mu$  zeigt (Bild 12a), sind bei Nimocast noch gröbere Körner zu erkennen, die von Ausscheidungen durchsetzt sind (Bild 12b).

Beske, Herion und Stachova [27] haben SIMS-Untersuchungen an Proben des gleichen Materials durchgeführt, die mehr als 100 Stunden in Cs-Atmosphäre geglüht worden waren. Durch Ionenbeschuß wurde das Material schichtweise abgetragen und ortsauflösend die Cs-Verteilung als Funktion der Materialtiefe aufgenommen. Es wurde gefunden, daß Cäsium offenbar nicht im ungestörten Volumen, sondern nur an strukturellen Besonderheiten (z.B. Korngrenzen) in das Material eindiffundiert. Abschätzungen der eindiffundierten Cäsium-Mengen zeigen, daß diese bei den hier betrachteten Adsorptionsuntersuchungen nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

### 6.2.3 Auger-Analyse

Zur weiteren Charakterisierung der Proben wurden Auger-Untersuchungen an denselben Proben vorgenommen, die für die Austrittsarbeitsmessungen verwendet wurden. Die Auger-Messungen wurden nach den Austrittsarbeitsmessungen vorgenommen. Daher waren beide Proben vor den Auger-Messungen einige Wochen lang bei kurzzeitigen Temperaturspitzen bis 800°C, im wesentlichen jedoch bei Raumtemperatur, der Cs-Atmosphäre in der Schwingkondensatorapparatur ausgesetzt. Vor dem Ausbau aus der Apparatur wurden die Proben in Abwesenheit von Cs im Ultrahochvakuum einige Minuten bei 800°C geglüht, um eventuell kondensiertes Cs von der Oberfläche zu entfernen. Nach dem Ausbau wurden die Proben bis zum Einbau in die Augerapparatur in trockener Atmosphäre an Luft gelagert. In der Augerapparatur wurden die Proben dann ohne weitere, vorbereitende Behandlung untersucht.

Durch die geringe Informationstiefe des Auger-Analyseverfahrens konnten in Verbindung mit Argon-Ionenbeschuß (sputtering) durch Abtragung der obersten Atomlagen Tiefenprofile der chemischen

Zusammensetzung im Tiefenbereich bis etwa  $1\ \mu$  gewonnen werden. Die aufgenommenen Tiefenprofile sind in den Bildern 13 und 14 dargestellt. Es ist für jedes chemische Element eine normierte Intensität einer charakteristischen Auger-Linie über der Sputterzeit aufgetragen. Die Normierung der Intensität wurde so gewählt, daß die maximale Intensität jeder Linie den Wert 1 erhält; in den Bildunterschriften sind die Normierungsfaktoren angegeben, mit denen die gemessenen Intensitäten der einzelnen Augerlinien (in willkürlichen Einheiten) multipliziert wurden. Eine Eichung der Intensitäten in Einheiten der Volumenkonzentration jedes Elementes wurde nicht versucht. Es wurden jeweils möglichst niederenergetische Auger-Linien zur Messung ausgewählt, da diese wegen der geringeren freien Weglängen der niederenergetischen Augerelektronen Konzentrationsänderungen mit der Tiefe besser auflösen. Die Versuchsparameter waren: Primärstrahl 2 kV, 8  $\mu$ A; Modulation 2 V<sub>ss</sub>, 17 kHz; Analysator: 5 V...1005 V in 5 min. Eine Eichung der Sputterzeit in Längeneinheiten wurde ebenfalls nicht vorgenommen. Man kann jedoch davon ausgehen, daß drastische Intensitätsänderungen nur in

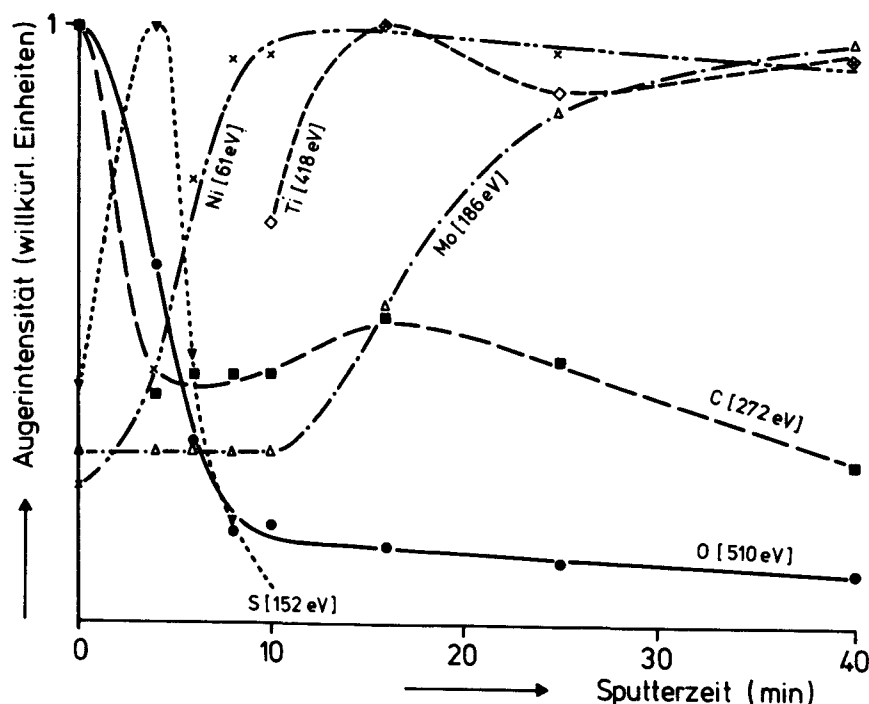


Bild 13: Tiefenprofile von Nimocast 713 LC; normierte Augerintensitäten über der Sputterzeit aufgetragen (Normierungsfaktoren: 1 (Ni), 2 (Mo), 2.5 (Ti), 5.6 (C), 5.8 (S), 2.7 (O); Bedeutung der Faktoren im Text erläutert).

den obersten Atomlagen auftreten und daß der Tiefenmaßstab annähernd proportional zur Sputterzeit ist. Einen weiteren Anhaltspunkt für den Tiefenmaßstab kann die Dicke der Oxidschicht an der Oberfläche liefern, von der bekannt ist, daß sie nur durch Oxidation bei Raumtemperatur an Atmosphäre aufgebaut wurde. Die Ar-Ionenstromdichte war von der Größenordnung  $10^{-7}$  A/mm<sup>2</sup> bei einer Energie von 0.6 kV. (Geräte: 100 mm - Zylinderanalysator mit integraler Elektronenkanone und Argonionenkanone der Firma Varian).

In Bild 13 wurde für Nimocast die Chromkonzentration nicht eingetragen; diese Linie war nur schwach ausgeprägt und daher von der benachbarten Sauerstofflinie nicht genügend zu unterscheiden. Der Vergleich mit anderen Auger-Messungen zeigt, daß jedenfalls die Chrom-Konzentration in dieser Nimocastprobe im untersuchten Tiefenbereich wesentlich geringer gewesen sein muß, als nach der naßchemischen Analyse zu erwarten war. Vermutlich ist das Chrom aus den oberflächennahen Schichten beim Ausheizen der Proben ausgedampft.

Auf Nimocast wurde keine nachweisbare Konzentration von Cäsium mehr gefunden. An der Oberfläche befindet sich erwartungsgemäß eine Adsorptionsschicht aus Sauerstoff und Kohlenstoff, die schnell bis auf die Gleichgewichtswerte im Volumen abgesputtert war. Ferner wurde eine Anreicherung von Schwefel an der Oberfläche gefunden; die Volumenkonzentration von Schwefel lag jedoch unterhalb der Nachweisgrenze. Nach dem Abtragen der Adsorptionsschicht wuchsen die Intensitäten der Mo-Linie bei 186 V und der Ti-Linie bei 418 V weniger schnell an, als die der Ni-Linie bei 61 V. Da zur Intensität der Mo- und Ti-Linien eher als zur Intensität der Ni-Linie auch Konzentrationen in etwas größerer Tiefe beitragen, deutet dies wohl eindeutig auf eine Anreicherung von Nickel in den obersten Atomlagen hin.

Bei TZM (Bild 14) wurde deutlich nachweisbar Cs gefunden, das auch nach längeren Sputterzeiten nicht vollständig verschwindet. Wahrscheinlich lag im Bereich der lateralen Auflösung des Auger-Spektrometers eine Korngrenze, in die Cs eindiffundiert

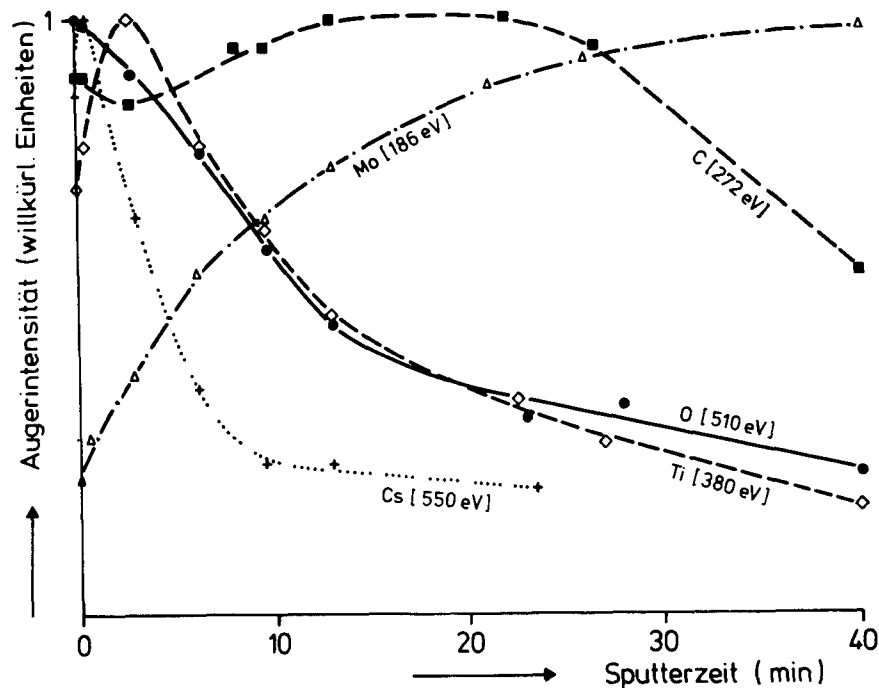


Bild 14: Tiefenprofile von TZM; normierte Auger-Intensitäten über der Sputterzeit aufgetragen (Normierungsfaktoren: 2 (Mo) 20 (Ti), 13 (C), 3.3 (O), 23 (Cs); Bedeutung der Faktoren im Text erläutert).

ist. Die Konzentration von Cäsium innerhalb eines Kornes ist bei der Vorgeschichte der Probe sicher sehr gering, wie die zitierten SIMS-Untersuchungen [27] gezeigt haben. Das gesamte Konzentrationsprofil scheint gegenüber Nimocast stark gedehnt zu sein, was auf eine geringere Sputterausbeute der Mo-Matrix schließen läßt. Während sich die Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche weit weniger drastisch erhöht, als bei Nimocast, ist bei TZM offensichtlich eine Anreicherung von Titan in der Nähe der Oberfläche zu beobachten.

## 7. Ergebnisse

### 7.1 Die Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur (qualitativ)

Es wurden zunächst einige Vorversuche unternommen, die ein qualitatives Bild von der Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Temperatur der Oberfläche in Anwesenheit einer Cs-Atmosphäre ergeben sollten. Dabei wurde ein bemerkenswerter Unterschied zwischen dem Verhalten der TZM-Probe und der Nimocast-Probe gefunden, über den hier kurz berichtet werden soll, obwohl im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Möglichkeit zu einer endgültigen Klärung des beobachteten Effektes bestand.

Es wurde für beide Materialien die Abhängigkeit der Austrittsarbeitendifferenz  $\Delta\phi$  zwischen der Probe und der Referenzelektrode von der Probentemperatur aufgenommen, wobei zunächst kein Wert auf die genaue Einhaltung eines konstanten Cs-Dampfdruckes gelegt wurde. Bei Erhöhung der Probentemperatur von Raumtemperatur an ergab sich qualitativ derselbe Verlauf für beide Materialien, der am Beispiel von Nimocast in Bild 15 durch die voll ausgezogene Kurve dargestellt ist.

Wie das Bild zeigt, ist im Bereich niedriger Probentemperaturen die Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Referenzelektrode gering, weil beide fast vollständig mit Cäsium bedeckt sind. Jedoch wurde auch bei Raumtemperatur bei beiden Materialien nicht die Austrittsarbeitendifferenz Null gemessen, denn bei dieser Temperatur wird noch keine vollständige Monolage erreicht, so daß die Austrittsarbeiten noch durch die unterschiedlichen Substrate beeinflußt werden. Bei steigender Temperatur nimmt dann bei beiden Materialien der Bedeckungsgrad der Probe ab, so daß die Austrittsarbeitendifferenz das erwartete Minimum bei etwa 0.7 bis 0.8 Monolagen durchläuft. Bei weiterer Temperaturerhöhung zeigt sich dann eine Zunahme der Austrittsarbeit der Proben bei weiter abnehmendem Bedeckungsgrad.



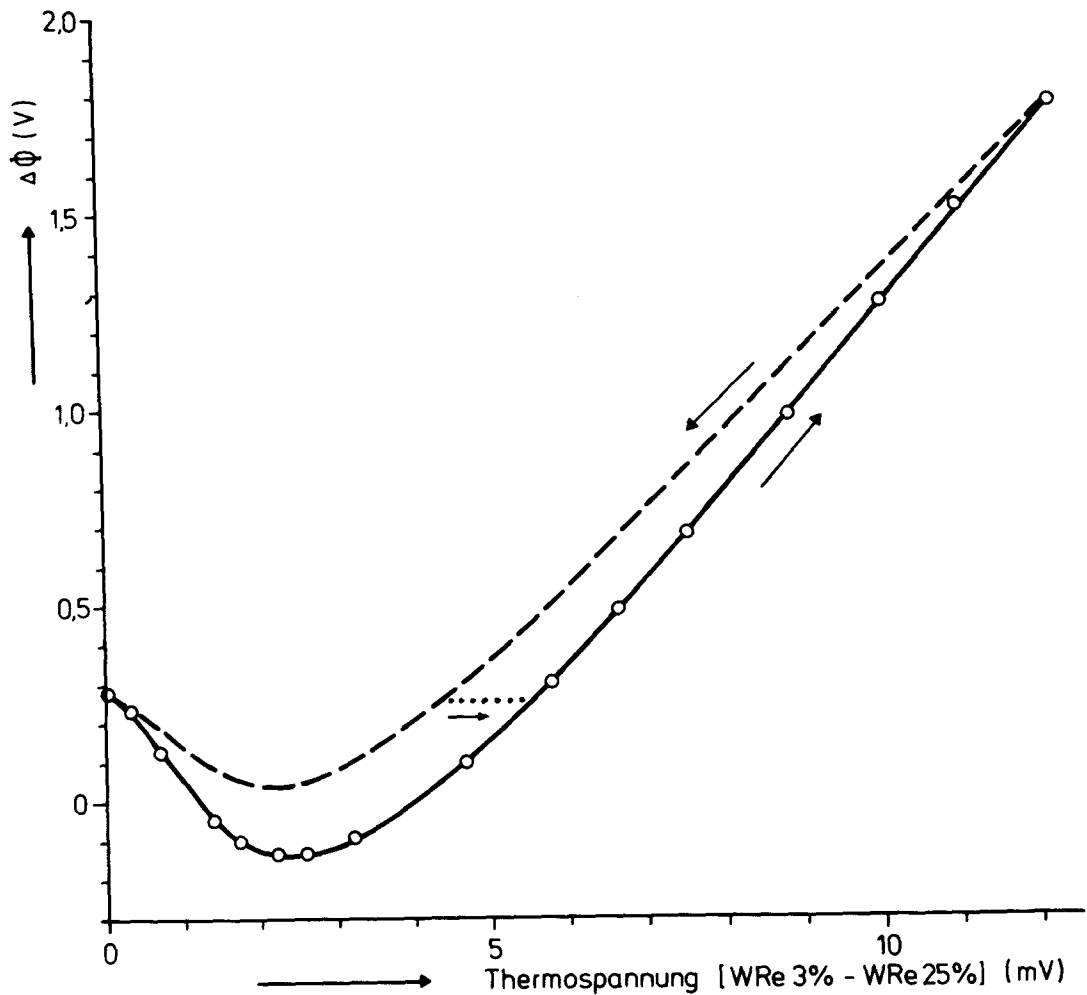


Bild 15: Austrittsarbeitsdifferenz als Funktion der Proben-  
temperatur (in Einheiten der Thermospannung) bei Nimocast in  
Cäsiumatmosphäre. (Durchgezogene Kurve = steigende Temperatur;  
unterbrochene Kurve = fallende Temperatur)

Bei anschließender Abkühlung der Proben verhielten sich die beiden Materialien TZM und Nimocast jedoch unterschiedlich: Im Fall von TZM wurde bei fallender Temperatur der Kurvenverlauf bei steigender Temperatur fast exakt reproduziert. Geringfügige Abweichungen ergaben sich lediglich daraus, daß der Cs-Dampfdruck im Rezipienten sich etwas vergrößerte, während die Probe bei erhöhter Temperatur gehalten wurde. Die Richtung dieser Abweichung war aber stets so, daß der Ast fallender Temperatur etwas unterhalb des Astes steigender Temperatur lag. Im Bereich des Minimums wurde keine Abweichung mehr beobachtet.

Bei Nimocast dagegen lag die Kurve für abnehmende Temperaturen (gestrichelte Kurve in Bild 15) stets oberhalb der Kurve für steigende Temperaturen. Die größte Abweichung ergab sich im Bereich des Minimums, das bei abnehmenden Temperaturen wesentlich flacher war. Um festzustellen, ob dieser Effekt zeitabhängig war, wurde die Temperatur auf beiden Ästen an mehreren Punkten für einige zehn Minuten konstant gehalten und die Austrittsarbeitsdifferenz kontinuierlich aufgezeichnet. Es konnten keine zeitlichen Änderungen beobachtet werden.

Um die Reproduzierbarkeit der beiden Äste zu überprüfen, wurde die Temperaturrichtung mehrfach umgekehrt. Dabei zeigte sich ein Hysterese-ähnliches Verhalten, wenn man von fallenden zu steigenden Temperaturen übergang: entsprechend der punktierten Linie in Bild 15 blieb die Austrittsarbeitsdifferenz zunächst konstant, bis der steigende Ast erreicht war; danach wurde dieser genau reproduziert. Beim Übergang von steigenden Temperaturen zu fallenden Temperaturen bildete sich jedoch stets ein spitzer Winkel zwischen den beiden Ästen, unabhängig davon, bei welcher Temperatur die Umkehrung erfolgte. Das heißt, die Steigung des fallenden Astes war von der Temperaturvorgeschichte abhängig. Aus diesem Grunde wurden bei den späteren Messungen immer nur die Werte bei steigender Temperatur verwendet.

Während bei diesen Beobachtungen der Cs-Dampfdruck so groß war (etwa  $10^{-7}$  Torr), daß auf der Probenoberfläche stets der zur Probentemperatur gehörende Gleichgewichts-Bedeckungsgrad vorhanden war, wurde bei einer anderen Messung das Verhalten im Ungleichgewicht untersucht. Dazu wurde ein sehr niedriger Cs-Dampfdruck eingestellt. Die Proben wurden dann von hoher Temperatur schnell abgekühlt und die Austrittsarbeitsdifferenz während der Wiederbedeckung der Proben mit Cäsium kontinuierlich gemessen. Der Dampfdruck lag so niedrig, daß die Wiederbedeckung einige Stunden in Anspruch nahm. Es wurde beobachtet, daß sich bei TZM das Austrittsarbeitsminimum voll ausbildete; bei Nimocast wurde dagegen unter diesen Bedingungen gar kein Minimum mehr festgestellt, sondern die Austrittsarbeitsdifferenz lief bei abnehmender Temperatur monoton fallend in den Sättigungswert ein.

Da es nicht möglich ist, die beobachteten Effekte durch meßtechnische Einflüsse (etwa: Änderung des Dampfdruckes oder Änderung der Austrittsarbeit der Referenzelektrode) zu erklären, muß angenommen werden, daß es sich um Vorgänge auf der Probenoberfläche handelt. Möglicherweise spielt hier die Anwesenheit eines zweiten Adsorbates eine Rolle; zum Beispiel wäre denkbar, daß der bei den Auger-Messungen auf Nimocast gefundene Schwefel zu Änderungen des Adsorptionsverhaltens von Cs führt. Die Aufklärung dieser Vorgänge erfordert jedoch die Anwendung anderer Oberflächenanalysemethoden in Verbindung mit den Austrittsarbeytmessungen und führt daher über die Möglichkeiten dieser Arbeit hinaus.

## 7.2 Die Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur bei konstantem Cäsium-Dampfdruck

Ziel der Messungen war die Gewinnung von Adsorptionsisothermen, das heißt der Abhängigkeit der Austrittsarbeit - die dem Bedeckungsgrad äquivalent ist - vom Cs-Dampfdruck bei konstanten Oberflächentemperaturen oder der entsprechenden Isobaren (Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Oberflächentemperatur bei konstantem Dampfdruck). Wie bereits beschrieben wurde, war es nicht möglich, in angemessen kurzer Zeit bei konstanter Oberflächentemperatur den Dampfdruck kontrolliert zu variieren, noch konnte bei Variation der Temperatur der Dampfdruck konstant gehalten werden. Es wurde daher experimentell so vorgegangen, daß durch entsprechendes Beheizen des Cs-Reservoirs und des Rezipienten ein sehr langsamer Anstieg des Cs-Dampfdruckes erreicht wurde. Druckbereiche unterhalb des Gleichgewichtsdampfdruckes bei Zimmertemperatur konnten durchfahren werden, indem das Ventil zur Ionengetterpumpe ein wenig geöffnet und ständig etwas Cäsium abgepumpt wurde.

Währenddessen wurde die Austrittsarbeit als Funktion der Proben temperatur gemessen. Dies geschah in der Weise, daß nach einer Änderung der Proben temperatur abgewartet wurde, bis der

kontinuierlich aufgezeichnete Wert der Austrittsarbeitsdifferenz zeitlich konstant wurde. Wegen der in 3.4 beschriebenen Vorgänge beim automatischen Abgleich der Meßanordnung war es wichtig zu beobachten, ob auch der Spannungsabfall  $i_0 R$  auf Grund des Emissionsstromes zeitlich konstant war, da erst dann die Abgleichbedingung wirklich erfüllt ist.

Sobald die Austrittsarbeitsdifferenz zeitlich konstant war, wurde ihr Betrag und der Meßwert der Oberflächentemperatur notiert und unmittelbar darauf der Cäsium-Dampfdruck gemessen. Bei Nimocast wurde zusätzlich darauf geachtet, daß nur bei steigender Temperatur gemessen wurde. Auf diese Weise wurde der gesamte Parameterbereich von Cs-Druck, Oberflächentemperatur und Austrittsarbeitsdifferenz möglichst dicht mit Meßpunkten belegt. Um eine Darstellung als Isobaren zu ermöglichen, wurde jeweils eine Kurve durch alle Meßpunkte ( $\Delta\Phi$ , T) gelegt, die in einem bestimmten, schmalen Druckintervall lagen. Der Mittelpunkt des Druckintervalls wurde als der zu dieser Isobaren gehörige Dampfdruck angegeben. Die Breite der Intervalle betrug etwa  $\pm 25\%$  des angegebenen Druckwertes (Im logarithmischen Maßstab wurde jede Zehnerpotenz in fünf gleich breite Intervalle geteilt). Die so gewonnenen Ergebnisse sind in Bild 16 für TZM und in Bild 17 für Nimocast dargestellt.

Die Einzelkurven zeigen qualitativ den gewohnten Verlauf: der Wert der Austrittsarbeitsdifferenz bei der niedrigsten gemessenen Proben­temperatur (Raumtemperatur) ist bei beiden Materialien unterschiedlich und von Null verschieden. Links vom Austrittsarbeitsminimum ist die Austrittsarbeitsdifferenz vom Cs-Dampfdruck praktisch unabhängig; im Bereich des Minimums erfolgt eine Auffächerung der Kurven für verschiedene Dampfdrucke, die schließlich bei weiter zunehmenden Temperaturen parallel verlaufen.

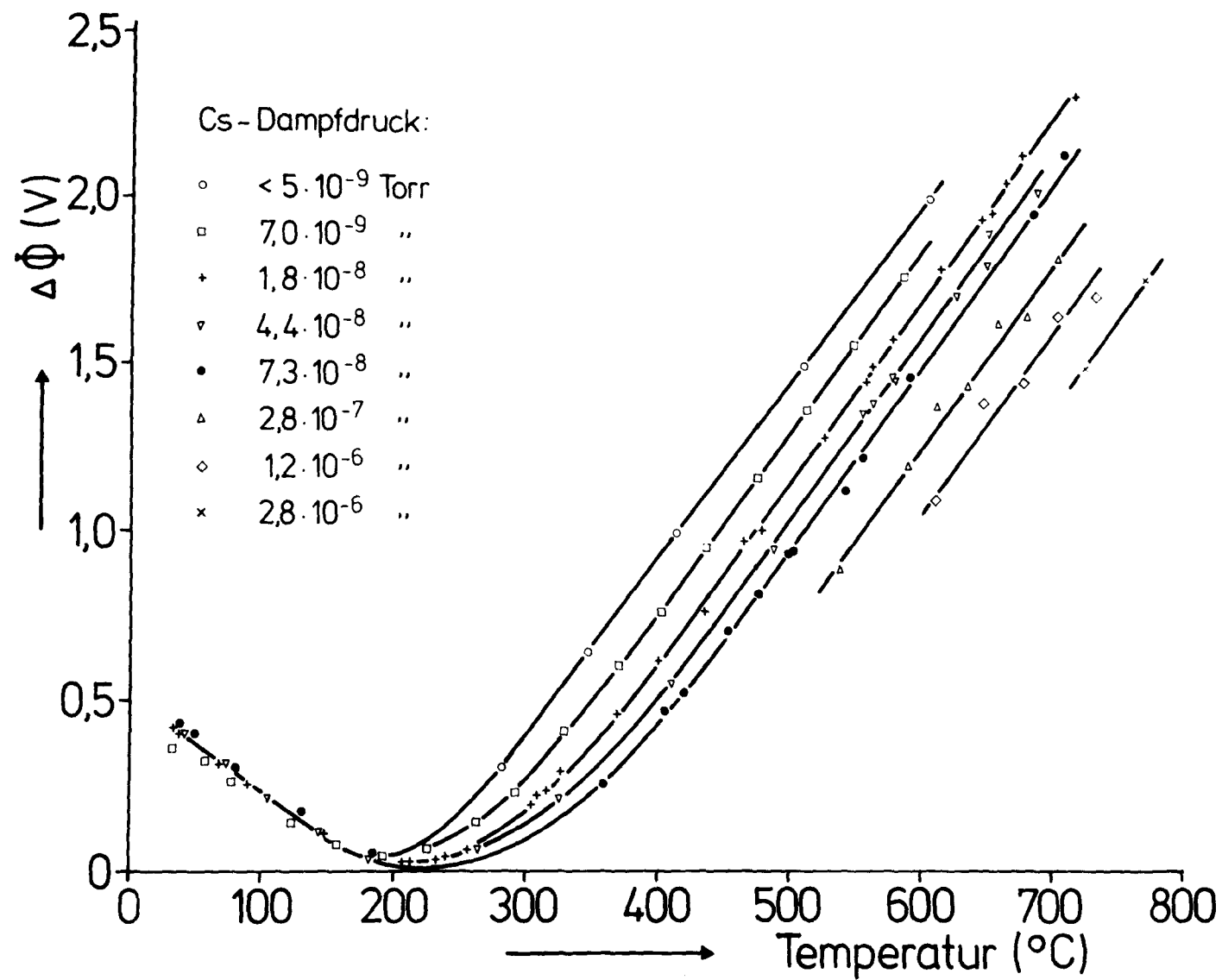


Bild 16: Austrittsarbeitsdifferenz  $\Delta\Phi$  zwischen W/Cs und TZM/Cs als Funktion der Temperatur der TZM-Probe bei konstanten Cs-Dampfdrucken.

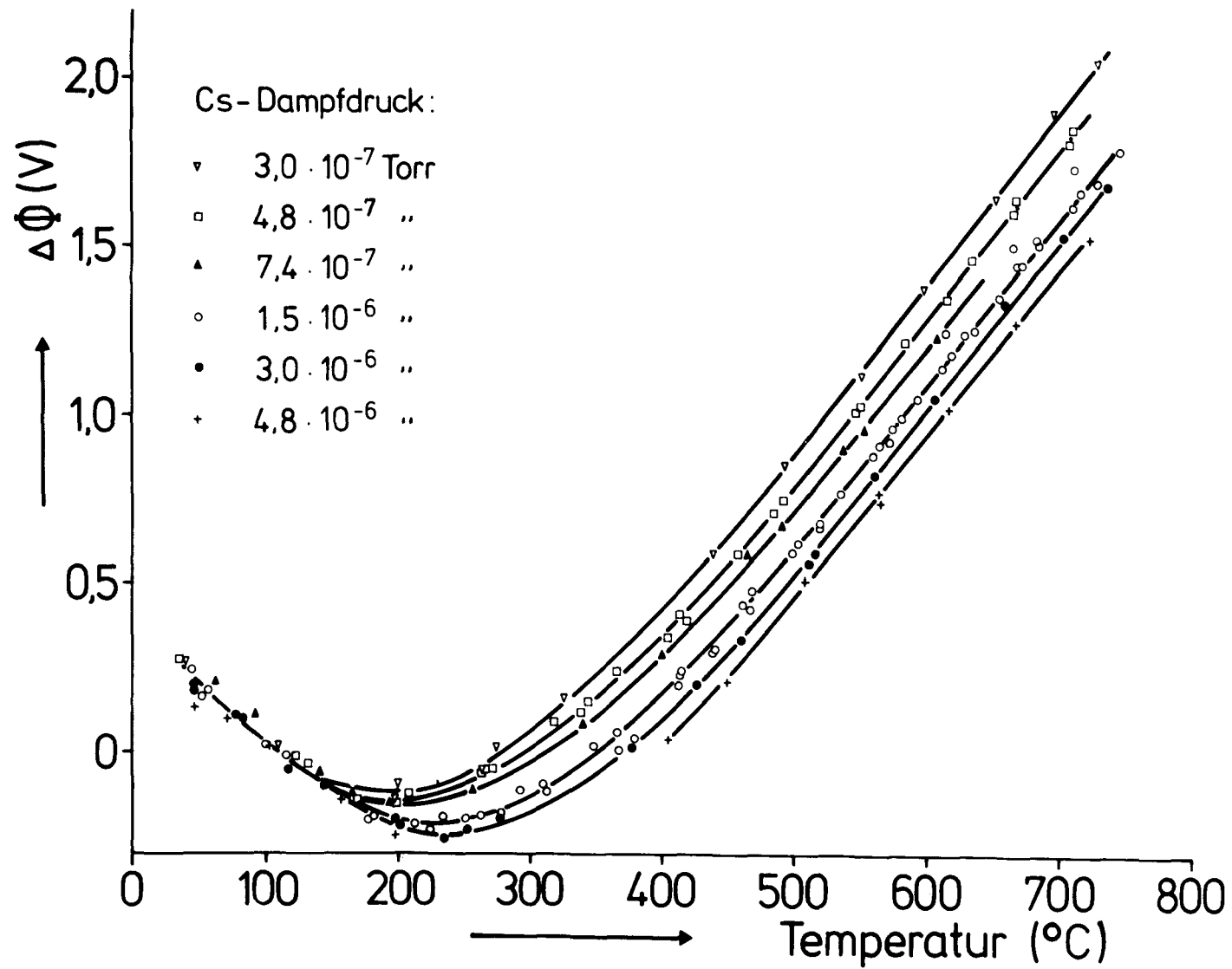


Bild 17: Austrittsarbeitendifferenz  $\Delta\Phi$  zwischen W/Cs und Nimocast/Cs als Funktion der Temperatur der Nimocast-Probe bei konstanten Cs-Dampfdrucken.

### 7.3 Austrittsarbeit der reinen Oberflächen

Wegen Übersteuerung der Verstärker, die durch die bei hohen Temperaturen auftretende Ionenemission von der Probenoberfläche verursacht wird, brechen die Kurven ab, bevor der Grenzwert der Austrittsarbeitdifferenz erreicht wird, der einer Messung bei Cäsium-freier Probenoberfläche und Cäsium-bedeckter Referenzoberfläche entspricht. Aus diesem Grenzwert ergibt sich die Grundaustrittsarbeit der beiden Probenmaterialien. Die Austrittsarbeitdifferenzen für die reine Probenoberfläche wurden daher gesondert bei einem besonders niedrigen, aber wegen des Einflusses der Restgase nicht genau meßbaren Cs-Dampfdruck gemessen, weil auf diese Weise die störende Ionenemission vermindert werden konnte. Die gemessenen Werte sind 2.52 V für reines TZM gegen Cs-bedecktem, polykristallinem Wolfram und 3.15 V für reines Nimocast gegen dieselbe Referenzoberfläche.

Experimentell wurde dabei so vorgegangen: Während der Rezipient und die Probe sich bei Raumtemperatur befanden, wurde bei geschlossenem Cs-Reservoir der Cs-Dampf aus dem Volumen mit Hilfe der Ionengetterpumpen abgepumpt, bis die Druckanzeige des Ionisationsmanometers einige  $10^{-9}$  Torr angab. Der Cs-Dampfdruck war dann mindestens um den Faktor 0.37 (Eichfaktor der Röhre für Cs) niedriger. Auf Grund des Beitrages der Restgase zur Anzeige kann in Wirklichkeit der Cs-Dampfdruck auch noch weit niedriger gewesen sein. Auf den Wänden des Rezipienten, insbesondere auf der Probenoberfläche und auf der Referenzelektrode befand sich jedoch auf Grund der niedrigen Temperatur in jedem Fall noch eine Monoschicht Cäsium.

Durch mehrmaliges, kurzzeitiges Aufheizen der Probe auf Temperaturen um  $800^{\circ}\text{C}$  konnte das Cäsium von der Probe vollständig desorbiert werden. Der Nachweis, daß wirklich eine Cs-freie Oberfläche vorlag, ließ sich durch die gleichzeitige, kontinuierliche Aufzeichnung der Austrittsarbeitdifferenz führen: sie nahm nach kurzer Zeit ein Maximum an, das auch durch weitere Temperaturerhöhung nicht überschritten werden konnte. Die

Beobachtung der Wiederbedeckung der erkaltenden Probe ergab Austrittsarbeitsänderungen von etwa  $1\text{V}/1000\text{s}$ , entsprechend 1 Monolage in  $10^4\text{s}$ , wenn man den Proportionalitätsfaktor von  $1\text{V}/0.1$  Monolage als gültig annimmt. Das bedeutet, daß diese Messungen bei einem Cs-Dampfdruck von etwa  $10^{-10}$  Torr durchgeführt wurden.

#### 7.4 Stabilität der Referenzoberfläche

Bisher wurde nur die Änderung der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Probe und Referenzelektrode betrachtet. Im Hinblick auf die erforderliche Umrechnung auf den Bedeckungsgrad der Probe ist jedoch nur die Austrittsarbeitsänderung der Probe interessant. Wie bereits deutlich gemacht wurde, muß daher sichergestellt sein, daß die Austrittsarbeit der Referenzelektrode konstant war. Dies bedeutet im vorliegenden Fall, daß sich die Referenzelektrode durch die Anwesenheit der heißen Probe in unmittelbarer Nähe nicht so stark erwärmen darf, daß ihre Austrittsarbeit sich wesentlich ändert. Während der Austrittsarbeitsmessungen konnte die Temperatur der Referenzelektrode nicht gemessen werden; es wurden jedoch Kontrollmessungen durchgeführt, um die Abhängigkeit der Temperatur der Referenzelektrode  $T_{\text{Ref}}$  von der Temperatur der Probe  $T$  bei verschiedenen Abständen  $d$  festzustellen (Bild 18).

Die Temperatur der Referenzelektrode erwies sich als nahezu unabhängig vom Abstand der Elektroden im untersuchten Bereich von  $0.25\text{ mm}$  bis  $0.75\text{ mm}$ , in dem auch der Elektrodenabstand während der Austrittsarbeitsmessungen lag (ca  $0.5\text{ mm}$ ). Während der Messungen ist daher eine Temperaturerhöhung der Referenzelektrode von maximal  $120^\circ\text{C}$  im interessanten Bereich von Proben Temperaturen zwischen  $350^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$  anzunehmen.

Die Ergebnisse von Blott, Lee und Hopkins [13] über das System polykristallines Wolfram und Cäsium zeigen, daß bei gut gealterten Wolframoberflächen die Austrittsarbeit im Minimum gegen-



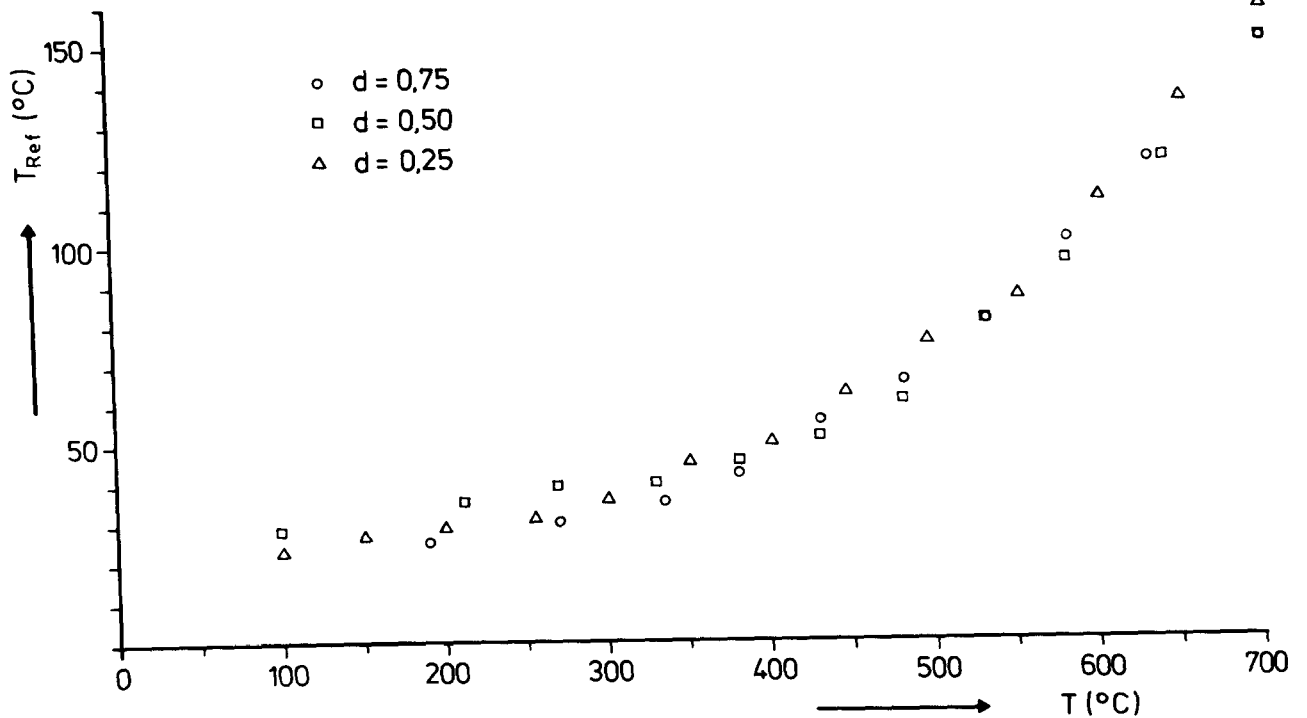


Bild 18: Abhängigkeit der Temperatur der Referenzelektrode ( $T_{\text{Ref}}$ ) von der Temperatur der Probe ( $T$ ) bei verschiedenen Abständen  $d$ .

über dem Wert bei vollständig bedeckter Oberfläche um höchstens 200 mV absinkt. Diese maximale Absenkung wird erst bei Temperaturen von über 200°C erreicht. Selbst bei einer nicht ganz sauberen Oberfläche, die in der Regel zu einer Vertiefung des Austrittsarbeitsminimums führt, ist eine Änderung der Austrittsarbeit der Referenzelektrode von 200 mV bei den Messungen dieser Arbeit sicher nicht überschritten worden.

## 8. Diskussion der Meßergebnisse

Bei der Diskussion der Ergebnisse (Bilder 16 und 17) sind zwei Bereiche interessant:

1. Der Bereich links vom Austrittsarbeitsminimum, also bei niedrigen Temperaturen und hohem Bedeckungsgrad.

2. Der Bereich niedriger Bedeckungsgrade, wo die Austrittsarbeit dem Bedeckungsgrad proportional ist.

### 8.1 Der Bereich niedriger Temperaturen

Im ersten Bereich, also bei Temperaturen unter  $200^{\circ}\text{C}$  ist die Austrittsarbeit und damit die Cäsium-Bedeckung vom Dampfdruck praktisch unabhängig. Geht man davon aus, daß im Gleichgewicht die Adsorptionsrate gleich der Desorptionsrate sein muß, so kann dies nur mit einem steilen Anstieg der Desorptionsrate mit wachsendem Bedeckungsgrad in dem Bereich knapp unter einer Monolage erklärt werden. Dies stimmt mit den Ergebnissen überein, die sich aus experimentellen Daten von Taylor und Langmuir über das System W/Cs ergeben [2], [28].

### 8.2 Der Bereich hoher Temperaturen

Im Bereich niedriger Bedeckungsgrade - also hoher Temperaturen - kann der Austrittsarbeits-Skala eine Bedeckungsgrad-Skala zugeordnet werden. Der Nullpunkt dieser Bedeckungsgrad-Skala liegt bei den für die Austrittsarbeitsdifferenz bei Cs-freier Oberfläche gemessenen Werten von 2.52 V für TZM und 3.15 V für Nimocast. Bei einer Austrittsarbeit der Referenzelektrode von 1.84 V ergibt sich damit übrigens für reines TZM eine Austrittsarbeit von 4.36 V und für reines Nimocast eine Austrittsarbeit von 4.99 V; diese Werte liegen nahe bei den in der Literatur genannten Werten für die Hauptbestandteile der beiden Legierungen, nämlich polykristallines Molybdän und polykristallines Nickel. Sie bedeuten daher auch eine Bestätigung der bei Nimocast gefundenen Nickelanreicherung an der Oberfläche (vergl. 6.2.3). Der Linearitätsmaßstab der Bedeckungsgrad-Skala ist durch den Wert von  $1\text{V}/0.1$  Monolage gegeben, der in 2.2 durch Auswertung von Literaturergebnissen ermittelt wurde.

Die so geschaffene Bedeckungsgrad-Skala enthält zwei Fehleranteile: einen absoluten Fehler, der durch die Austrittsarbeitsänderung der Referenzelektrode, also durch eine Änderung des Nullpunktes des Bedeckungsgrades verursacht wird und einen relativen Fehler auf Grund der Unsicherheit im Proportionalitätsfaktor zwischen Austrittsarbeit und Bedeckungsgrad. Der absolute Fehler ist die Bedeckungsgradänderung, die der gefundenen maximalen Austrittsarbeitsänderung der Referenzelektrode von 200 mV entspricht, nämlich 0.02 Monolagen. Der relative Fehler muß auf Grund der Streuung der Literaturergebnisse zu etwa  $\pm 20 \%$  abgeschätzt werden.

### 8.3 Adsorptionsisothermen

Unter Anwendung dieser Umrechnung der Austrittsarbeitsänderung in den Bedeckungsgrad im linearen Bereich wurden die Meßergebnisse für TZM und für Nimocast in Bild 19 in der gebräuchlicheren Form als Adsorptionsisothermen dargestellt. Die eingetragenen Punkte sind keine Meßwerte, sondern die Schnittpunkte der Kurven aus Bild 16 und 17 mit den Linien konstanter Temperatur. Wie die Ergebnisse von Taylor und Langmuir im System Cäsium auf polykristallinem Wolfram [28] bereits zeigen, sind Adsorptionsisothermen von Cäsium auf Metallen nur schlecht durch eine der gebräuchlicheren Isothermen-Typen darzustellen. Dies gelingt allenfalls dann, wenn man in dem Ausdruck für die Langmuir-Isotherme nicht nur die Desorptionswärme, sondern auch noch den Vorfaktor der Exponentialfunktion Bedeckungsgradabhängig annimmt.

Von praktischer Bedeutung ist die Tatsache, daß es in dem untersuchten Bereich bei niedrigen Bedeckungsgraden eine Erhöhung des Druckes um den Faktor 150 erfordert, wenn man den Bedeckungsgrad nur um 0.1 Monolage vergrößern will. Wie die Diskussion der Bilder 16 und 17 gezeigt hat, wächst die erforderliche Druckerhöhung drastisch, wenn größere Bedeckungsgrade erreicht

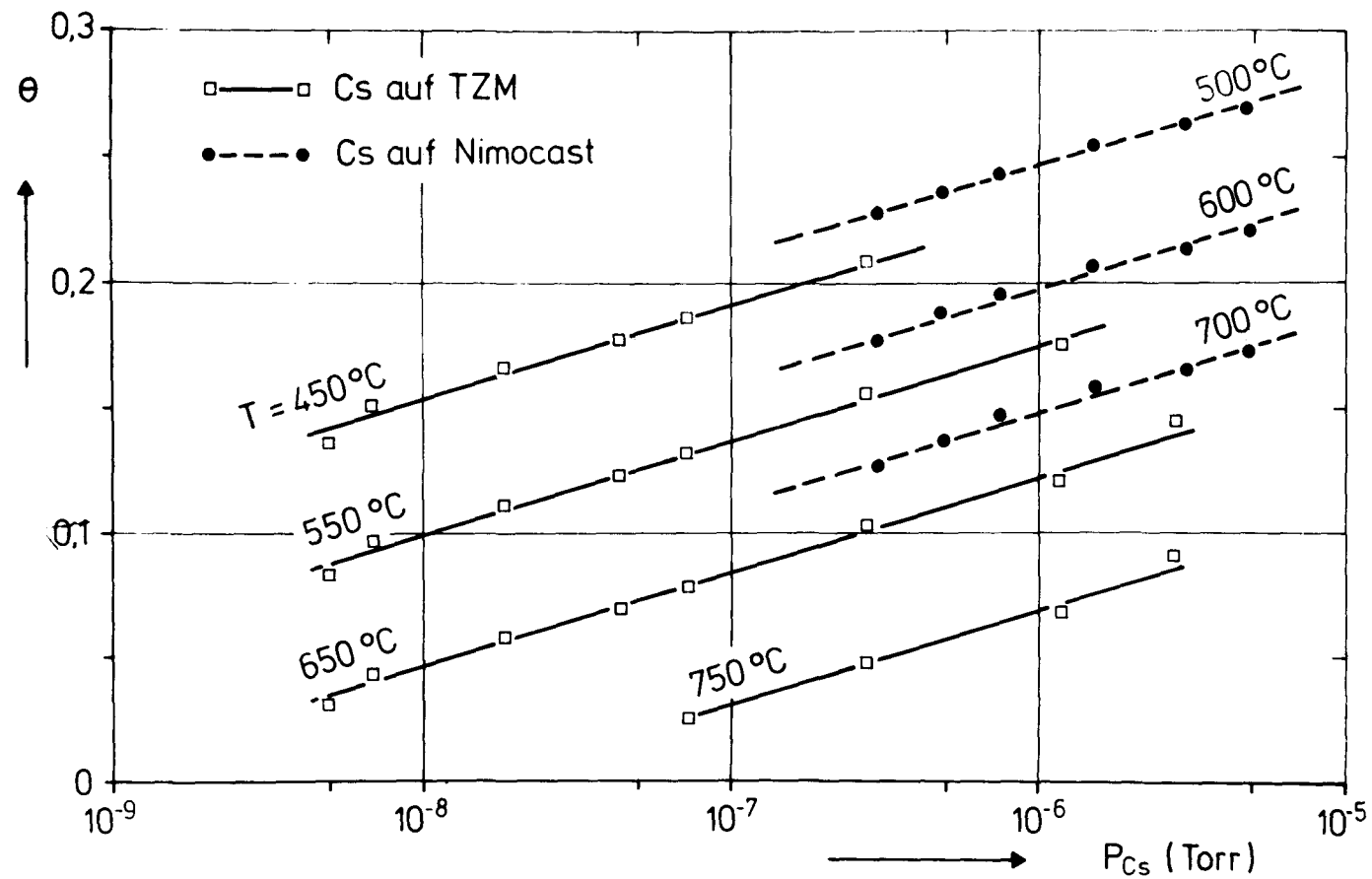


Bild 19: Adsorptionsisothermen von Cäsium auf TZM und auf Nimocast. ( $p_{Cs}$  = Cs-Dampfdruck;  $\theta$  = Bedeckungsgrad; T = Oberflächentemperatur)

werden, bis schließlich der Bedeckungsgrad von einer Monolage schon bei leicht erhöhten Temperaturen praktisch nicht mehr überschritten werden kann.

Aus den Adsorptionsisothermen kann man weitere Parameter bestimmen, die das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht kennzeichnen, und die unmittelbar in Rechenmodelle zum Spaltprodukttransport [29] eingehen; dies sind die Desorptionswärme  $Q$  und der Frequenzfaktor  $f$  der Desorptionsrate.

#### 8.4 Desorptionswärme

Die Desorptionswärme ist durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung definiert:

$$Q = - k_B \, d(\ln p_{Cs})/d(1/T) \quad (k_B = \text{Boltzmann-Konstante})$$

Die Desorptionswärme ist im Allgemeinen Bedeckungsgrad-abhängig, so daß man zum Vergleich mit anderen Ergebnissen den Wert  $Q(\theta = 0)$ , das heißt die Desorptionswärme für verschwindenden Bedeckungsgrad, extrapoliert. Die Auswertung der Meßergebnisse geschieht durch Auftragung von  $\ln(p_{Cs})$  über der reziproken, absoluten Temperatur bei jeweils konstanten edeckungsgraden  $\theta$ . Diese Kurven sind in vielen Fällen annähernd Geraden, ihre Steigungen können als Funktion von  $\theta$  aufgetragen und nach  $\theta = 0$  extrapoliert werden. Dies ist in Bild 20 für TZM und in Bild 21 für Nimocast durchgeführt worden.

Die erhaltenen Desorptionsenergien beziehen sich auf die Teilchensorte, die den Desorptionsprozess maßgeblich bestimmt. Dies sind Ionen, falls die Austrittsarbeit größer als die Ionisierungsenergie  $I$  ist und es sind Atome, falls die Austrittsarbeit kleiner als die Ionisierungsenergie ist. Der Wert der Austrittsarbeit unterschreitet den Wert der Ionisierungsenergie von Cs ( $I = 3.89 \text{ eV}$ ) im Fall von Nimocast bei einer Bedeckung von ca 0.1 Monolagen und im Fall von TZM bei einer

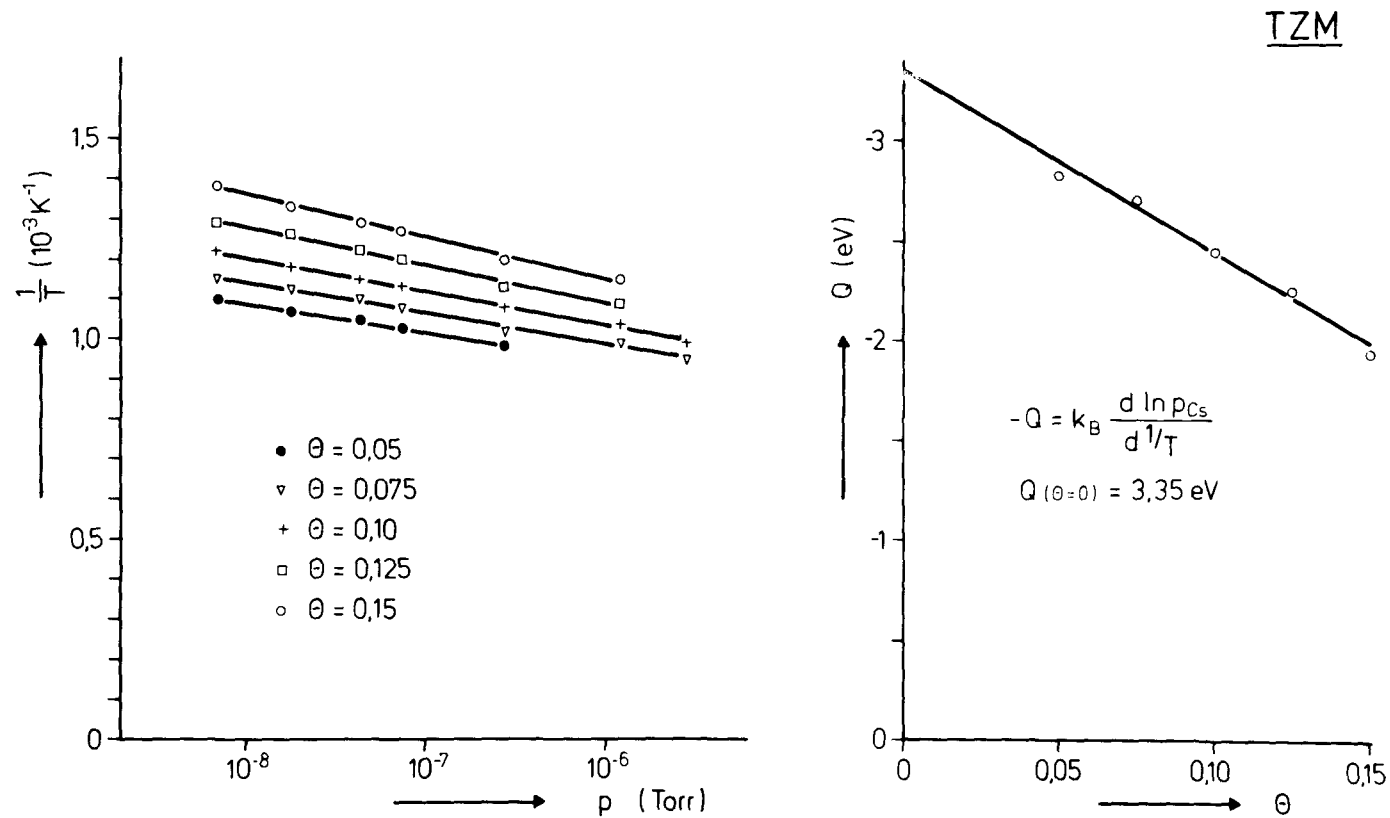


Bild 20: Ermittlung der Desorptionswärme  $Q$  nach der Clausius-Clapeyron-Beziehung für Cäsium auf TZM.

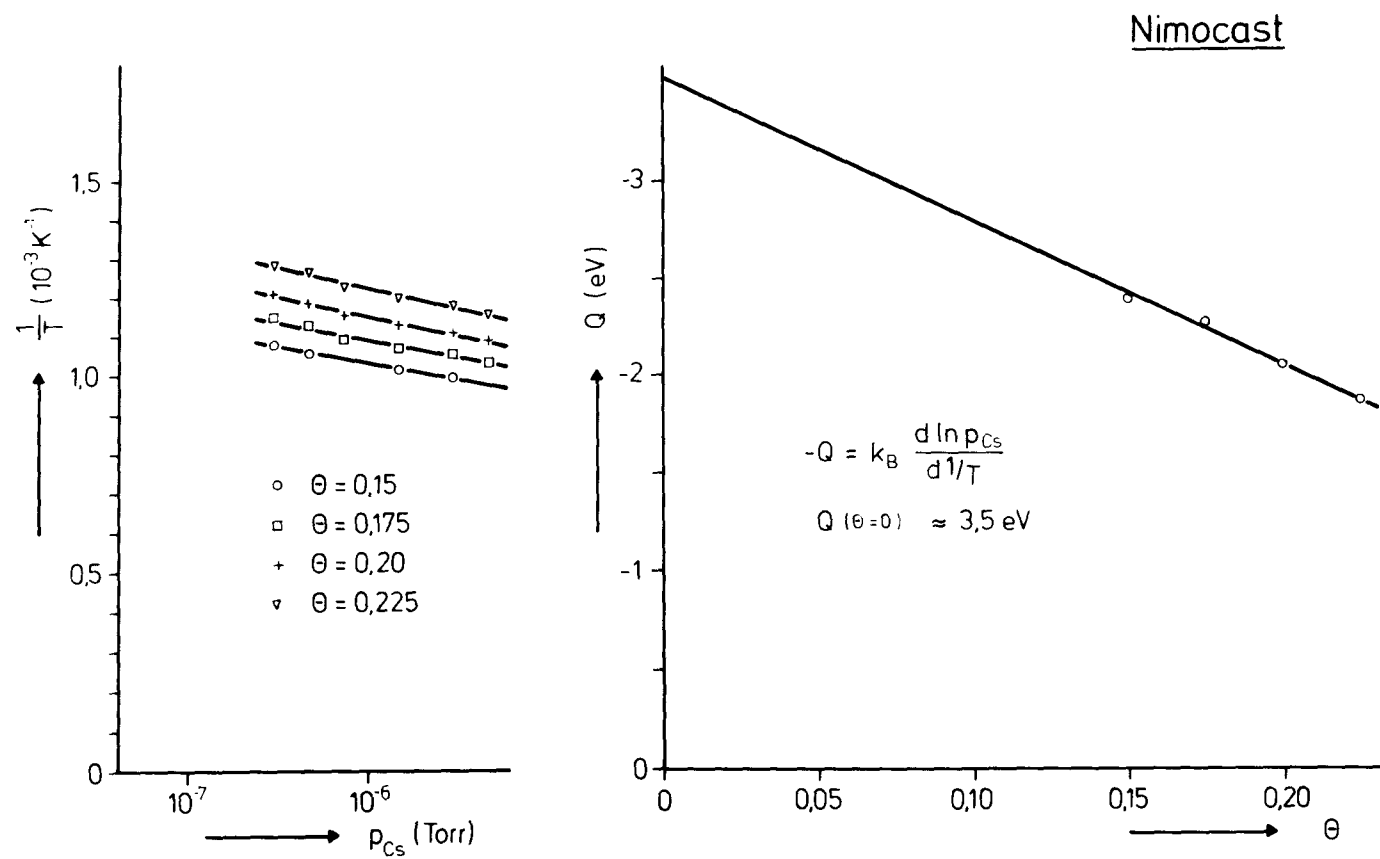


Bild 21: Ermittlung der Desorptionswärme  $Q$  nach der Clausius-Clapeyron-Beziehung für Cäsium auf Nimocast.

Bedeckung von ca 0.05 Monolagen. In den erfaßten Meßbereichen lag daher vorwiegend Atomdesorption vor. Bei verschwindenden Bedeckungsgraden findet dagegen hauptsächlich Ionendesorption statt. Die dafür maßgebliche Ionendesorptionsenergie  $Q_I$  ist mit der Atomdesorptionsenergie  $Q_A$  durch die Schottky-Gleichung verknüpft [30]

$$Q_I = Q_A - e\phi + I \quad .$$

In Tabelle 2 sind die aus der Extrapolation erhaltenen Werte für die Atomdesorptionswärme und die berechneten Werte für die Ionendesorptionswärme für verschwindenden Bedeckungsgrad zusammengestellt.

Tabelle 2

Atomdesorptionswärmen  $Q_A$ , Ionendesorptionswärmen  $Q_I$  und Austrittsarbeit  $\phi$  im Grenzfall verschwindender Bedeckungsgrade

	$Q_A$ [eV]	$Q_I$ [eV]	$e\phi$ [eV]
Nimocast	3.5	2.4	4.99
TZM	3.35	2.88	4.36

### 8.5 Frequenzfaktor der Desorptionsrate

Der Frequenzfaktor  $f$  der Desorptionsrate  $\nu$  ist definiert durch die Beziehung

$$\nu = \Theta N_o f e^{-Q/k_B T}$$

$f$  kann aus der Bedingung bestimmt werden, daß im Gleichgewicht die Desorptionsrate  $\nu$  gleich der Adsorptionsrate  $\mu$  ist. Unter der Voraussetzung, daß Cäsiumdampf sich in dem betrachteten Temperaturbereich wie ein ideales Gas verhält [31] ist die Adsorptionsrate:



$$\mu = \alpha p_{\text{Cs}} (2\pi m_{\text{Cs}} k_B T_{\text{Res}})^{-1/2}$$

( $m_{\text{Cs}}$  = Masse des Cs-Atoms,  $T_{\text{Res}}$  = Temperatur des Cs-Reservoirs,  $\alpha$  = Haftkoeffizient)

Unter Annahme eines Haftkoeffizienten von  $\alpha = 1$  erhält man:

$$f = \frac{\mu}{N} e^{Q/k_B T}$$

Berechnet man den Frequenzfaktor für niedrige Bedeckungsgrade, so erhält man Werte in der Größenordnung  $1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  bis  $5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Da diese Werte sehr empfindlich von der Steigung der Geraden in der Auftragung  $\ln(p_{\text{Cs}})$  über  $1/T$  (Bilder 20 und 21) abhängen, muß leicht mit einer Unsicherheit von einer Zehnerpotenz gerechnet werden; dies gilt insbesondere für das Material Nimocast.

Es sei noch erwähnt, daß auf Grund der unterschiedlichen Anzahl der Freiheitsgrade des Cs-Atoms und des einfach ionisierten Cs-Ions in der Gasphase (Spin des Valenzelektrons) eine genauere Betrachtung für die Ionendesorption einen um den Faktor 1/2 kleineren Frequenzfaktor liefert, als für die Atomdesorption. Dieser Unterschied spielt jedoch bei der vorhandenen Unsicherheit für den Wert von  $f$  hier keine Rolle.

## 9. Thermochemische Überlegungen

Die bei den vorliegenden Messungen erhaltenen Daten beziehen sich auf die Adsorption von reinem Cäsium in einer nahezu restgasfreien Umgebung. In einem HTR-Kreislauf befinden sich jedoch in der Helium-Atmosphäre auch verhältnismäßig hohe Konzentrationen von chemisch aktiven Gasen, wie zum Beispiel Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Diese Gase können mit Cäsium zu verschiedenen Verbindungen reagieren. Hier sind zum Beispiel Hydroxid, verschiedene Oxide,

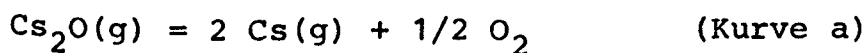
Hydrid und Carbonat zu nennen. Um eine Abschätzung über den Gültigkeitsbereich der gewonnenen Daten zu erhalten, sollen im Folgenden einige thermochemische Berechnungen [32] zitiert werden, die sich auf die Stabilität verschiedener Cäsiumverbindungen als Funktion der Temperatur beziehen.

Zu Grunde gelegt wurden bei diesen Berechnungen typische Gaskonzentrationen, die im AVR-Reaktor gemessen wurden:

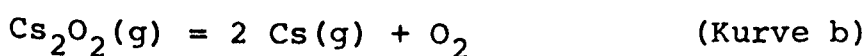
Wasserstoff	:	$10^{-4}$	atm
Wasserdampf	:	$5 \cdot 10^{-6}$	atm
Kohlenmonoxid	:	$2 \dots 5 \cdot 10^{-4}$	atm
Kohlendioxid	:	$0.5 \dots 1 \cdot 10^{-5}$	atm

Darüberhinaus wurden thermochemische Daten aus den Quellen [33] - [38] verwendet; bei der Betrachtung von  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  wurde angenommen, daß der Cs-Dampfdruck kleiner als  $10^{-12}$  atm ist. Die berechneten Freien Standard-Reaktionsenergien für die Oxide und das Hydroxid sowie das Sauerstoffpotential, das dem vorhandenen  $\text{CO}_2/\text{CO}$ - bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Verhältnis und der Paarung  $\text{Mo}/\text{MoO}_2$  und  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  entspricht sind in Bild 22 zusammengestellt.

Die unterbrochenen Kurven (a) und (b) stellen dasjenige Sauerstoffpotential dar, das bei einer bestimmten Temperatur und einem Cs-Druck von  $10^{-12}$  atm notwendig ist, damit bei den Reaktionsgleichgewichten



gleichviel Cs wie  $\text{Cs}_2\text{O}$  vorhanden ist, bzw. bei dem Reaktionsgleichgewicht



gleichviel Cs wie  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ . Da die wahren Sauerstoffpotentiale, bedingt durch das  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis sowie das  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis

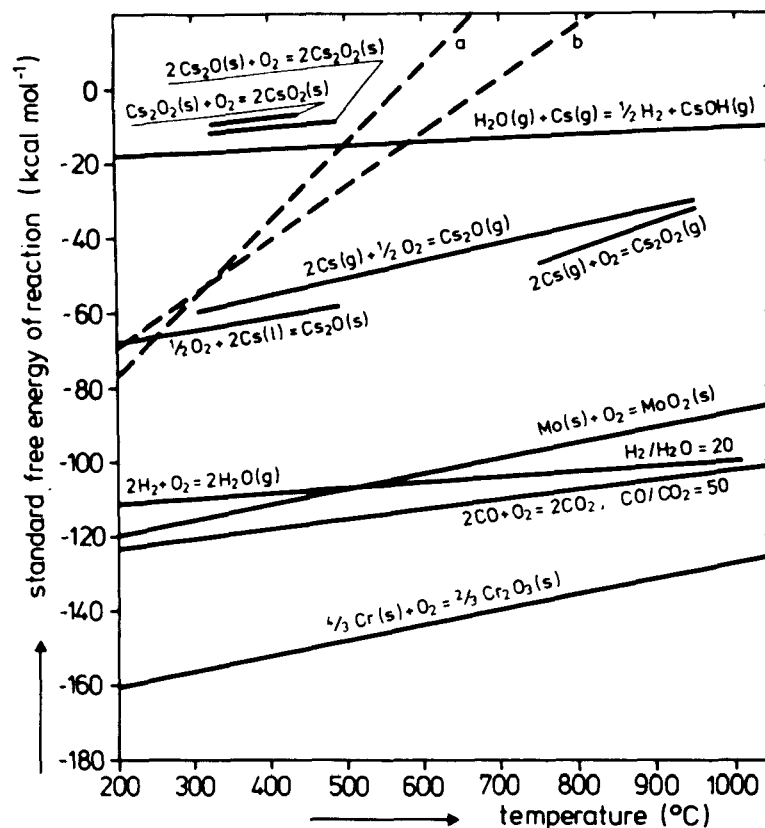


Bild 22: Reaktionsgleichgewichte im System Cs-O-H nach [32]; Erläuterungen im Text.

und durch die Anwesenheit der Wandmaterialien, sowie der Cs-Dampfdruck in einem HTR-Kreislauf [3] niedriger liegen, ist das Verhältnis der Konzentrationen von Cs zu  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  bzw. Cs zu  $\text{Cs}_2\text{O}$  stets größer, als den Kurven (a) bzw. (b) entspricht.

Als Ergebnis dieser Betrachtungen konnte gefolgert werden, daß Cäsium bei hohen Temperaturen in einem HTR-Kreislauf, der diesen Bedingungen entspricht, vorwiegend elementar vorliegen sollte. Die stabilste Verbindung ist CsOH, das sich unterhalb von  $645^\circ\text{C}$  bevorzugt bildet; die Oxide des Cäsium sind nur bis etwa  $200^\circ\text{C}$  stabil. Für die Stabilität der übrigen genannten Verbindungen lassen sich obere Grenzen angeben: für CsH ist diese  $500^\circ\text{C}$  und für  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$   $300^\circ\text{C}$ .

Anhang:

Lösung der Differentialgleichung für den elektrischen Stromkreis Bild 4.

Die Differentialgleichung lautet:

$$\dot{V}_r + V_r \frac{1}{C_r} \left( \dot{C} + \frac{1}{R} \right) = \frac{1}{C_r} [i_0 (1 + k\dot{x}) - \dot{C} (V_c - V_b)]$$

$$\text{mit } p(t) = \frac{1}{C_r} \left( \dot{C} + \frac{1}{R} \right)$$

$$\text{und } r(t) = \frac{1}{C_r} [i_0 (1 + k\dot{x}) - \dot{C} (V_c - V_b)]$$

Die allgemeine Lösung dieser linearen Differentialgleichung 1. Ordnung lautet:

$$V_r = e^{-\int p dt} \left[ \int r e^{+\int p dt} dt + K \right]$$

I. Für die Einfachmodulation gilt der Ansatz:

$$x = d (1 + \varepsilon \cos \omega t)$$

damit erhält man:

$$\dot{x} = -d \varepsilon \omega \sin \omega t$$

$$C = C_0 (1 + \varepsilon \cos \omega t)^{-1}$$

$$\dot{C} = C_0 \varepsilon \omega \sin \omega t (1 + \varepsilon \cos \omega t)^{-2}$$

Wegen  $\varepsilon \ll 1$  kann dieser Ausdruck linear entwickelt werden:

$$\dot{C} \approx C_0 \varepsilon \omega \sin \omega t$$

$$\pm \int p dt \approx \pm \left( \frac{t}{RC_r} - \varepsilon \frac{C_0}{C_r} \cos \omega t \right)$$

$$e^{\pm \int p dt} \approx e^{\pm \frac{t}{RC_r}} \cdot e^{\mp \varepsilon \frac{C_0}{C_r} \cos \omega t}$$

Durch lineare Entwicklung des 2. Exponentialterms erhält man:

$$e^{\pm \int p dt} \approx e^{\pm \frac{t}{RC_r}} \left( 1 \mp \varepsilon \frac{C_o}{C_r} \cos \omega t \right)$$

Man sieht, daß  $\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-\int p dt} = 0$ , so daß die stationäre Lösung lautet:

$$V_T = e^{-\int p dt} \cdot \int r e^{+\int p dt} dt$$

$$r(t) \approx \frac{1}{C_r} [i_o - i_o k d \varepsilon \omega \sin \omega t - (V_c - V_b) C_o \varepsilon \omega \sin \omega t]$$

Unter der Annahme  $C_o/C_r \ll 1$  erhält man in 1. Näherung:

$$r \cdot e^{\int p dt} \approx \left[ \frac{i_o}{C_r} - \frac{C_o}{C_r} \varepsilon \omega \left( \frac{i_o k d}{C_o} + V_c - V_b \right) \sin \omega t - \frac{i_o}{C_r} \frac{C_o}{C_r} \varepsilon \cos \omega t \right] e^{\frac{t}{RC_r}}$$

$$\begin{aligned} \int r \cdot e^{\int p dt} &\approx i_o R e^{\frac{t}{RC_r}} - \left[ \frac{C_o}{C_r} \varepsilon \omega \left( \frac{i_o k d}{C_o} + V_c - V_b \right) \Omega \left( \frac{1}{RC_r} \sin \omega t - \omega \cos \omega t \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{i_o}{C_r} \frac{C_o}{C_r} \varepsilon \Omega \left( \frac{1}{RC_r} \cos \omega t + \omega \sin \omega t \right) \right] e^{\frac{t}{RC_r}} \end{aligned}$$

$$\text{mit } \Omega = \left[ \left( \frac{1}{RC_r} \right)^2 + \omega^2 \right]^{-1}$$

Wegen  $\omega RC_r \ll 1$  ist  $\Omega \approx (RC_r)^2$ , und man erhält:

$$\begin{aligned} \int r e^{\int p dt} &\approx i_o R e^{\frac{t}{RC_r}} - \left[ \left( \frac{i_o k d}{C_o} + V_c - V_b \right) RC_o \omega \varepsilon \sin \omega t \right. \\ &\quad \left. + i_o R \frac{C_o}{C_r} \varepsilon \cos \omega t \right] e^{\frac{t}{RC_r}} \end{aligned}$$

Mit  $F_9(\bar{c} + \dot{x}) = i_o (1 + k\dot{x})$  ist dann in 1. Ordnung von  $\frac{C_o}{C_r}$ :

$$e^{-\int p dt} \int r e^{+\int p dt} dt =$$

$$\underline{V_r \approx i_o R - \left( \frac{F d \varphi}{C_o} + V_c - V_b \right) R C_o \omega E \sin \omega t}$$

II Für die Doppelmodulation gilt der Ansatz:

$$x = d (1 + \tilde{E} \cos \tilde{\omega} t + E \cos \omega t)$$

damit erhält man:

$$\dot{x} = -d \tilde{E} \tilde{\omega} \sin \tilde{\omega} t - d E \omega \sin \omega t$$

$$C = C_o (1 + \tilde{E} \cos \tilde{\omega} t + E \cos \omega t)^{-1}$$

$$\dot{C} = C_o (\tilde{E} \tilde{\omega} \sin \tilde{\omega} t + E \omega \sin \omega t) (1 + \tilde{E} \cos \tilde{\omega} t + E \cos \omega t)^{-2}$$

Da man zeigen kann, daß Terme mit  $E^2$  und mit  $\tilde{E}^2$  im Endergebnis nur zu dem Harmonischen und zu Seitenbändern höherer Ordnung beitragen, sollen zur Abkürzung nur Terme mit  $E$ ,  $\tilde{E}$  oder  $E\tilde{E}$  bei der Entwicklung dieses Ausdrucks berücksichtigt werden:

$$\dot{C} \approx C_o \left[ \begin{array}{ccc} \tilde{E} \tilde{\omega} \sin \tilde{\omega} t & + & E \omega \sin \omega t \\ - E \tilde{E} (\omega - \tilde{\omega}) \sin (\omega - \tilde{\omega}) t & - & E \tilde{E} (\omega + \tilde{\omega}) \sin (\omega + \tilde{\omega}) t \end{array} \right]$$

$$\pm \int p dt \approx \pm \frac{t}{RC_r} \pm \frac{C_o}{C_r} \left[ \begin{array}{ccc} - \tilde{E} \cos \tilde{\omega} t & - & E \cos \omega t \\ + E \tilde{E} \cos (\omega - \tilde{\omega}) t & + & E \tilde{E} \cos (\omega + \tilde{\omega}) t \end{array} \right]$$

Durch lineare Entwicklung des Exponentialterms erhält man:

$$e^{\pm \int p dt} \approx e^{\pm \frac{t}{RC_r}} \left\{ 1 \pm \frac{C_o}{C_r} \left[ \begin{array}{ccc} - \tilde{E} \cos \tilde{\omega} t & - & E \cos \omega t \\ + E \tilde{E} \cos (\omega - \tilde{\omega}) t & + & E \tilde{E} \cos (\omega + \tilde{\omega}) t \end{array} \right] \right\} \quad (A1)$$

Es ist wieder  $\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-\int p dt} = 0$ , so daß die stationäre Lösung lautet:

$$V_T = e^{-\int p dt} \int r e^{+\int p dt} dt$$

$$r(t) \approx \frac{i_o}{C_T} - \frac{1}{C_T} \cdot \left( i_o k d \tilde{E} \tilde{\omega} \sin \tilde{\omega} t + i_o k d E \omega \sin \omega t \right) \\ - (V_c - V_b) \frac{C_o}{C_T} \cdot \left[ \tilde{E} \tilde{\omega} \sin \tilde{\omega} t + E \omega \sin \omega t \right. \\ \left. - \tilde{E} \tilde{\omega} (\omega - \tilde{\omega}) \sin (\omega - \tilde{\omega}) t - \tilde{E} \tilde{\omega} (\omega + \tilde{\omega}) \sin (\omega + \tilde{\omega}) t \right]$$

Unter Berücksichtigung linearer Terme in  $C_o/C_T$  erhält man:

$$r \cdot e^{+\int p dt} \approx e^{\frac{t}{RC_T}} \left\{ \frac{i_o}{C_T} - i_o k d \tilde{E} \tilde{\omega} \sin \tilde{\omega} t - i_o k d E \omega \sin \omega t \right. \\ - i_o \frac{C_o}{C_T} \tilde{E} \cos \tilde{\omega} t - i_o \frac{C_o}{C_T} E \cos \omega t \\ + \frac{i_o k d}{2} \frac{C_o}{C_T} \tilde{E} \tilde{\omega} (\omega - \tilde{\omega}) \sin (\omega - \tilde{\omega}) t \\ + \frac{i_o k d}{2} \frac{C_o}{C_T} \tilde{E} \tilde{\omega} (\omega + \tilde{\omega}) \sin (\omega + \tilde{\omega}) t \\ \left. + i_o \frac{C_o}{C_T} \tilde{E} \tilde{\omega} [\cos (\omega - \tilde{\omega}) t + \cos (\omega + \tilde{\omega}) t] \right\} \\ - (V_c - V_b) \frac{C_o}{C_T} e^{\frac{t}{RC_T}} \left\{ \tilde{E} \tilde{\omega} \cdot \sin \tilde{\omega} t + E \omega \cdot \sin \omega t \right. \\ \left. - \tilde{E} \tilde{\omega} (\omega - \tilde{\omega}) \sin (\omega - \tilde{\omega}) t - \tilde{E} \tilde{\omega} (\omega + \tilde{\omega}) \sin (\omega + \tilde{\omega}) t \right\}$$

Mit der Abkürzung  $\Omega^{(x)} = \left[ \left( \frac{1}{RC_r} \right)^2 + x^2 \right]^{-1}$  wird:

$$\begin{aligned}
 \int r e^{\int p dt} dt &\approx i_o R e^{\frac{t}{RC_r}} \\
 &+ \frac{i_o}{C_r} \frac{C_o}{C_r} e^{\frac{t}{RC_r}} \left\{ -kd \frac{C_r}{C_o} \tilde{E} \tilde{\omega} \Omega^{(\tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \sin \tilde{\omega} t - \tilde{\omega} \cos \tilde{\omega} t \right) \right. \\
 &\quad - kd \frac{C_r}{C_o} E \omega \Omega^{(\omega)} \left( \frac{1}{RC_r} \sin \omega t - \omega \cos \omega t \right) \\
 &\quad - \tilde{E} \cdot \Omega^{(\tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \cos \tilde{\omega} t + \tilde{\omega} \sin \tilde{\omega} t \right) \\
 &\quad - E \cdot \Omega^{(\omega)} \left( \frac{1}{RC_r} \cos \omega t + \omega \sin \omega t \right) \\
 &\quad + \frac{kd}{2} E \tilde{E} (\omega - \tilde{\omega}) \Omega^{(\omega - \tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \sin (\omega - \tilde{\omega}) t - (\omega - \tilde{\omega}) \cos (\omega - \tilde{\omega}) t \right) \\
 &\quad + \frac{kd}{2} E \tilde{E} (\omega + \tilde{\omega}) \Omega^{(\omega + \tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \sin (\omega + \tilde{\omega}) t - (\omega + \tilde{\omega}) \cos (\omega + \tilde{\omega}) t \right) \\
 &\quad + E \tilde{E} \cdot \Omega^{(\omega - \tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \cos (\omega - \tilde{\omega}) t + (\omega - \tilde{\omega}) \sin (\omega - \tilde{\omega}) t \right) \\
 &\quad + E \tilde{E} \cdot \Omega^{(\omega + \tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \cos (\omega + \tilde{\omega}) t + (\omega + \tilde{\omega}) \sin (\omega + \tilde{\omega}) t \right) \Big\} \\
 &- (V_c - V_b) \frac{C_o}{C_r} e^{\frac{t}{RC_r}} \left\{ \tilde{E} \tilde{\omega} \cdot \Omega^{(\tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \sin \tilde{\omega} t - \tilde{\omega} \cos \tilde{\omega} t \right) \right. \\
 &\quad + E \omega \cdot \Omega^{(\omega)} \left( \frac{1}{RC_r} \sin \omega t - \omega \cos \omega t \right) \\
 &\quad - E \tilde{E} (\omega - \tilde{\omega}) \Omega^{(\omega - \tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \sin (\omega - \tilde{\omega}) t - (\omega - \tilde{\omega}) \cos (\omega - \tilde{\omega}) t \right) \\
 &\quad \left. - E \tilde{E} (\omega + \tilde{\omega}) \Omega^{(\omega + \tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \sin (\omega + \tilde{\omega}) t - (\omega + \tilde{\omega}) \cos (\omega + \tilde{\omega}) t \right) \right\}
 \end{aligned}$$



Ordnen der Terme nach dem Argumenten der Winkelfunktion ergibt:

$$\int r e^{\int p dt} dt \approx i_o R e^{\frac{t}{RC_r}} \quad (A2)$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{i_o}{C_r} \frac{C_o}{C_r} e^{\frac{t}{RC_r}} \left\{ \left( -1 - kd \frac{C_r}{C_o} \frac{1}{RC_r} \right) \tilde{\epsilon} \tilde{\omega} \cdot \Omega^{(\tilde{\omega})} \cdot \sin \tilde{\omega} t \right. \\
 & + \left( -1 - kd \frac{C_r}{C_o} \frac{1}{RC_r} \right) \epsilon \omega \cdot \Omega^{(\omega)} \cdot \sin \omega t \\
 & + \left( -\frac{1}{RC_r} + kd \frac{C_r}{C_o} \tilde{\omega}^2 \right) \tilde{\epsilon} \cdot \Omega^{(\tilde{\omega})} \cdot \cos \tilde{\omega} t \\
 & + \left( -\frac{1}{RC_r} + kd \frac{C_r}{C_o} \omega^2 \right) \epsilon \cdot \Omega^{(\omega)} \cdot \cos \omega t \\
 & + \left( 1 + \frac{kd}{2} \frac{1}{RC_r} \right) \epsilon \tilde{\epsilon} (\omega - \tilde{\omega}) \Omega^{(\omega - \tilde{\omega})} \sin (\omega - \tilde{\omega}) t \\
 & + \left( 1 + \frac{kd}{2} \frac{1}{RC_r} \right) \epsilon \tilde{\epsilon} (\omega + \tilde{\omega}) \Omega^{(\omega + \tilde{\omega})} \sin (\omega + \tilde{\omega}) t \\
 & + \left( \frac{1}{RC_r} - \frac{kd}{2} (\omega - \tilde{\omega})^2 \right) \epsilon \tilde{\epsilon} \cdot \Omega^{(\omega - \tilde{\omega})} \cos (\omega - \tilde{\omega}) t \\
 & + \left( \frac{1}{RC_r} - \frac{kd}{2} (\omega + \tilde{\omega})^2 \right) \epsilon \tilde{\epsilon} \cdot \Omega^{(\omega + \tilde{\omega})} \cos (\omega + \tilde{\omega}) t \left. \right\} \\
 & - (V_c - V_b) \frac{C_o}{C_r} e^{\frac{t}{RC_r}} \left\{ \tilde{\epsilon} \tilde{\omega} \cdot \Omega^{(\tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \sin \tilde{\omega} t - \tilde{\omega} \cos \tilde{\omega} t \right) \right. \\
 & + \epsilon \omega \cdot \Omega^{(\omega)} \left( \frac{1}{RC_r} \sin \omega t - \omega \cos \omega t \right) \\
 & - \epsilon \tilde{\epsilon} (\omega - \tilde{\omega}) \Omega^{(\omega - \tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \sin (\omega - \tilde{\omega}) t - (\omega - \tilde{\omega}) \cos (\omega - \tilde{\omega}) t \right) \\
 & \left. - \epsilon \tilde{\epsilon} (\omega + \tilde{\omega}) \Omega^{(\omega + \tilde{\omega})} \left( \frac{1}{RC_r} \sin (\omega + \tilde{\omega}) t - (\omega + \tilde{\omega}) \cos (\omega + \tilde{\omega}) t \right) \right\}
 \end{aligned}$$

Das Endergebnis läßt sich darstellen als Summe von Beiträgen der Frequenzen  $\omega$ ,  $\tilde{\omega}$  und  $(\omega \pm \tilde{\omega})$ , die im Folgenden einzeln behandelt werden:

$$V_T = V_T^{(\tilde{\omega})} + V_T^{(\omega)} + V_T^{(\omega \pm \tilde{\omega})} + i_o R$$

Man erhält:

$$\begin{aligned} V_T^{(\omega)} = & - i_o R \frac{C_o}{C_T} \varepsilon \cos \omega t \\ & + \frac{i_o}{C_T} \frac{C_o}{C_T} \left( -1 - kd \frac{C_T}{C_o} \frac{1}{RC_T} \right) \varepsilon \omega \Omega^{(\omega)} \sin \omega t \\ & + \frac{i_o}{C_T} \frac{C_o}{C_T} \left( -\frac{1}{RC_T} + kd \frac{C_T}{C_o} \right) \varepsilon \Omega^{(\omega)} \cos \omega t \\ & - (V_c - V_b) \frac{C_o}{C_T} \varepsilon \omega \Omega^{(\omega)} \left( \frac{1}{RC_T} \sin \omega t - \omega \cos \omega t \right) \end{aligned}$$

Mit  $RC_T \omega \ll 1$ , d. h.  $\Omega^{(\omega)} \approx (RC_T)^2$ , ergibt sich daraus identisch mit dem Ergebnis für die Einfachmodulation:

$$V_T^{(\omega)} \approx - \left( \frac{Fd\varphi}{C_o} + V_c - V_b \right) RC_o \omega \varepsilon \sin \omega t$$

Die Seitenband-Terme ergeben:

$$\begin{aligned}
 V_T(\omega \pm \tilde{\omega}) \approx & \frac{i_o}{C_r} \frac{C_o}{C_r} \left\{ \left( 1 + \frac{kd}{2} \frac{1}{RC_r} \right) \varepsilon \tilde{E}(\omega - \tilde{\omega}) \Omega(\omega - \tilde{\omega}) \sin(\omega - \tilde{\omega})t \right. \\
 & + \left( 1 + \frac{kd}{2} \frac{1}{RC_r} \right) \varepsilon \tilde{E}(\omega + \tilde{\omega}) \Omega(\omega + \tilde{\omega}) \sin(\omega + \tilde{\omega})t \\
 & + \left( \frac{1}{RC_r} - \frac{kd}{2} (\omega - \tilde{\omega})^2 \right) \varepsilon \tilde{E} \cdot \Omega(\omega - \tilde{\omega}) \cos(\omega - \tilde{\omega})t \\
 & + \left( \frac{1}{RC_r} - \frac{kd}{2} (\omega + \tilde{\omega})^2 \right) \varepsilon \tilde{E} \cdot \Omega(\omega + \tilde{\omega}) \cos(\omega + \tilde{\omega})t \\
 & - \frac{kd}{2} \frac{1}{RC_r} \varepsilon \tilde{E} \omega \Omega(\omega) \left( \sin(\omega - \tilde{\omega})t + \sin(\omega + \tilde{\omega})t \right) \\
 & + \frac{kd}{2} \varepsilon \tilde{E} \omega^2 \Omega(\omega) \left( \cos(\omega - \tilde{\omega})t + \cos(\omega + \tilde{\omega})t \right) \\
 & + \frac{kd}{2} \frac{1}{RC_r} \varepsilon \tilde{E} \tilde{\omega} \Omega(\tilde{\omega}) \left( \sin(\omega - \tilde{\omega})t - \sin(\omega + \tilde{\omega})t \right) \\
 & + \frac{kd}{2} \varepsilon \tilde{E} \tilde{\omega}^2 \Omega(\tilde{\omega}) \left( \cos(\omega - \tilde{\omega})t + \cos(\omega + \tilde{\omega})t \right) \\
 & \left. - RC_r \varepsilon \tilde{E} \left( \cos(\omega - \tilde{\omega})t - \cos(\omega + \tilde{\omega})t \right) \right\} \\
 & + (V_c - V_b) \frac{C_o}{C_r} \left\{ \varepsilon \tilde{E}(\omega - \tilde{\omega}) \Omega(\omega - \tilde{\omega}) \left( \frac{1}{RC_r} \sin(\omega - \tilde{\omega})t - (\omega - \tilde{\omega}) \cos(\omega - \tilde{\omega})t \right) \right. \\
 & \left. + \varepsilon \tilde{E}(\omega + \tilde{\omega}) \Omega(\omega + \tilde{\omega}) \left( \frac{1}{RC_r} \sin(\omega + \tilde{\omega})t - (\omega + \tilde{\omega}) \cos(\omega + \tilde{\omega})t \right) \right\} \\
 = & \left[ \left( 1 + \frac{kd}{2} \frac{1}{RC_r} \right) (\omega \pm \tilde{\omega}) \Omega(\omega \pm \tilde{\omega}) - \frac{kd}{2} \frac{1}{RC_r} \omega \Omega(\omega) \mp \frac{kd}{2} \frac{1}{RC_r} \tilde{\omega} \Omega(\tilde{\omega}) \right] \\
 & \cdot \varepsilon \tilde{E} \frac{i_o}{C_r} \frac{C_o}{C_r} \sin(\omega \pm \tilde{\omega})t \\
 & + \left[ \left( \frac{1}{RC_r} - \frac{kd}{2} (\omega \pm \tilde{\omega})^2 \right) \cdot \Omega(\omega \pm \tilde{\omega}) + \frac{kd}{2} \omega^2 \Omega(\omega) + \frac{kd}{2} \tilde{\omega}^2 \Omega(\tilde{\omega}) - RC_r \right] \\
 & \cdot \varepsilon \tilde{E} \frac{i_o}{C_r} \frac{C_o}{C_r} \cos(\omega \pm \tilde{\omega})t \\
 & + (V_c - V_b) \frac{C_o}{C_r} \varepsilon \tilde{E} \Omega(\omega \pm \tilde{\omega}) \left( \frac{1}{RC_r} \sin(\omega \pm \tilde{\omega})t - (\omega \pm \tilde{\omega}) \cos(\omega \pm \tilde{\omega})t \right)
 \end{aligned}$$

Mit  $RC_r \omega \ll 1$  und  $RC_r \tilde{\omega} \ll 1$  wird

$$\Omega(\omega \pm \tilde{\omega}) \approx \Omega(\omega) \approx \Omega(\tilde{\omega}) \approx (RC_r)^2$$

und mit  $\tilde{\omega} \ll \omega$  erhält man:

$$\frac{\omega^2 + \tilde{\omega}^2}{(\omega \pm \tilde{\omega})^2} \approx 1 \quad \text{sowie} \quad (\omega \pm \tilde{\omega}) \approx \omega$$

so daß schließlich das Ergebnis lautet:

$$V_T(\omega \pm \tilde{\omega}) \approx \epsilon \tilde{E} RC_o \omega (V_c - V_b \pm i_o R) \sin(\omega \pm \tilde{\omega})t$$

Wegen der vollständigen Symmetrie der Ausdrücke (A1) und (A2) bezüglich  $\omega$  und  $\tilde{\omega}$  sieht man sofort:

$$V_T(\tilde{\omega}) \approx - \left( \frac{Fd_g}{C_o} + V_c - V_b \right) RC_o \tilde{\omega} \tilde{E} \sin \tilde{\omega} t$$

Damit ergibt sich insgesamt:

$$V_T \approx i_o R - \left( \frac{Fd_g}{C_o} + V_c - V_b \right) RC_o \tilde{\omega} \tilde{E} \sin \tilde{\omega} t$$


---

$$- \left[ \frac{Fd_g}{C_o} + V_c - V_b - 2 \tilde{E} (V_c - V_b + i_o R) \cos \tilde{\omega} t \right] RC_o \omega \tilde{E} \sin \omega t$$


---

$C$	Kapazität des Schwingkondensators
$C_O$	mittlere Kapazität des Schwingkondensators
$C_r$	Streukapazität
$\bar{c}$	mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger
$d$	mittlerer Abstand der Kondensatorplatten
$\bar{d}$	mittlere Korngröße
$e$	Elektronenladung
$f$	Frequenzfaktor der Desorptionsrate
$f_j$	Flächenanteil der Fläche vom Typ $j$
$F$	Kondensatorfläche
$i$	durch Emissionsprozesse verursachter Strom im Schwingkondensatorkreis
$i_O$	durch Emission verursachter Strom bei ruhendem Schwingkondensator
$I$	Ionisierungsenergie
$j$	laufender Index
$k$	Proportionalitätsfaktor
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$K$	Integrationskonstante
$m$	Dipolmoment eines adsorbierten Teilchens
$m_{Cs}$	Masse des Cäsium-Atoms
$N$	Dichte der adsorbierten Teilchen
$N_O$	Dichte der adsorbierten Teilchen bei einer atomaren Monolage
$p$	Druck (im Anhang dagegen wie S. 70 definiert)
$p_{Cs}$	Cäsium-Dampfdruck
$q$	Ladung auf dem Schwingkondensator
$Q$	Desorptionswärme
$Q_A$	Desorptionswärme für Atome

$Q_I$	Desorptionswärme für Ionen
$r$	(s. Seite 70)
$R$	Arbeitswiderstand
$t$	Zeitkoordinate
$T$	Temperatur der Probenoberfläche
$T_{Cs}$	Temperatur des Cäsium-Reservoirs
$T_{Ref}$	Temperatur der Referenzoberfläche
$U$	(an Diode) angelegte Spannung
$V_b$	Kompensationsspannung
$V_c$	Kontaktpotentialdifferenz
$V_r$	Schwingkondensator-Signal
$V_r^{( )}$	Anteil des Schwingkondensatorsignals mit der in der Klammer angegebenen Winkelgeschwindigkeit
$x$	Ortskoordinate des Elektrodenabstandes
$x_o$	Amplitude der Elektrodenbewegung
$\tilde{x}_o$	Amplitude der Modulation der Elektrodenbewegung
$\alpha$	Haftkoeffizient
$\epsilon$	Abkürzung für $x_o/d$
$\tilde{\epsilon}$	Abkürzung für $\tilde{x}_o/d$
$\epsilon_o$	Dielektrizitätskonstante
$\theta$	Bedeckungsgrad
$\mu$	Adsorptionsrate
$\bar{\mu}$	elektrochemisches Potential
$\mu_i$	chemisches Potential
$v$	Desorptionsrate
$\rho$	Ladungsträgerdichte
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
$\phi$	Elektronenaustrittsarbeit

$\phi_A$	Elektronenaustrittsarbeit der Oberfläche A
$\phi_B$	Elektronenaustrittsarbeit der Oberfläche B
$\phi_j$	Elektronenaustrittsarbeit der Oberfläche vom Typ j
$\phi^S$	Elektronenaustrittsarbeit in Anwesenheit eines Adsorbates
$\bar{\phi}$	Mittelwert der Elektronenaustrittsarbeit
$\Delta\phi$	Austrittsarbeitendifferenz
$\phi_o$	Potential der Elektronen im Außenraum
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit der Elektrodenbewegung
$\tilde{\omega}$	Winkelgeschwindigkeit der Modulation der Elektrodenbewegung
$\Omega(x)$	Abkürzung für $\{(1/RC_r)^2 + x^2\}^{-1}$

- 1 G. Mielken: Kerntechnik 16, 6 (1974) 266.
- 2 J. Herion: Berichte der KFA-Jülich, Jül-1155 (1975).
- 3 G. Mielken, M. Will: IAEA/SM-169/39 (1973).
- 4 H. Gottaut u.a.: Reaktortagung des Deutschen Atomforums 1974, Berlin.
- 5 C. Herring, M.H. Nichols: Rev. mod. Phys. 21 (1949) 185.
- 6 H. Wagner: Proc. 3rd Int. Conf. Therm. El. Power Gen., Jülich, 3 (1972) 1301.
- 7 Z. Sidorski, I. Pelly, R. Gomer: J. Chem. Phys. 50 (1969) 2382.
- 8 D.L. Fehrs, R.E. Stickney: MIT 26th Ann. Conf. Phys. Electr. (1966).
- 9 T.J. Lee, B.H. Blott, B.J. Hopkins: J. Phys. F: Metal Phys. 1 (1971) 309.
- 10 V.K. Medvedev, A.I. Yakivchuk: Sov. Phys. Solid State 17 (1975) 7.
- 11 D.L. Fehrs, R.E. Stickney: Surf. Sci. 24 (1971) 309.
- 12 V.B. Voronin, A.G. Naumovets, A.G. Fedorus: JETP-Letters 15 (1972) 370.
- 13 T.J. Lee, B.H. Blott, B.J. Hopkins: Int. Conf. Therm. El. Power Gen., London, 1975.
- 14 Yu. Vedula u.a.: 3rd Int. Conf. Therm. El. Power Gen. Jülich, 1972.
- 15 N.D. Lang: Phys. Rev. B 4 (1971) 4234.



- 16 M. Kaminsky: Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces, Springer-Verlag, Berlin 1965.
- 17 J.C. Riviere: Solid State Surf. Sci., Vol. 1, M. Dekker, New York 1969.
- 18 Lord Kelvin: Phil. Mag. 46 (1898) 82.
- 19 W.A. Zisman: Rev. Sci. Instr. 3 (1932) 367.
- 20 P.P. Craig, V. Radeka: Rev. Sci. Instr. 41 (1970) 258.
- 21 N.A. Surplice, R.J. D'Arcy: J. Phys. E: Sci. Instr. 3 (1970) 477.
- 22 K. Besocke: wird veröffentlicht (Rev. Sci. Instr., Juli 1976).
- 23 R. Butz: Dissertation, RWTH Aachen, 1976.
- 24 B.H. Blott, T.J. Lee: J. Sci. Instr. (J. Phys. E) 2 (1969) 785.
- 25 L.K. Galbraith, T.E. Fischer: Surf. Sci. 30 (1972) 185.
- 26 T.A. Delchar, G. Ehrlich: J. Chem. Phys. 42 (1965) 2686.
- 27 J. Herion, J. Stachova: private Mitteilung (1975).
- 28 J.B. Taylor, I. Langmuir: Phys. Rev. 44 (1933) 423
- 29 N. Iniotakis, H. Gottaut, K.H. Münchow: Reaktortagung des Deutschen Atomforums 1974, Berlin.
- 30 J.D. Levine, E.P. Gyftopoulos: Surf. Sci. 1 (1964) 171.
- 31 J.D. Levine, E.P. Gyftopoulos: Surf. Sci. 1 (1964) 225.

- 32 H.J. Fett, J. Herion, E.A. Niekisch: Reaktortagung des Deutsche Atomforums 1976, Düsseldorf.
- 33 A.V. Gusarov u.a.: High Temperature 5 (1967) 524.
- 34 W. Klemm, H.J. Scharf: Zeitschr. Anorg. Allg. Chemie 303 (1960) 263.
- 35 H.E. Flotow, D.W. Osborne: J. Chem. Thermodynamics 6 (1974) 135.
- 36 S.P. Berardinelli, D.L. Kraus: Inorg. Chemistry 13 (1974) 189
- 37 JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data 3 (2) 1974 .
- 38 N.M. Hopkin, in "A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry", J.W. Mellor (Ed.) Vol. II, Suppl. III/2, Longmans & Green, London 1963, Sections LXXXIV + XCII

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik (vorm. Institut für Technische Physik) der Kernforschungsanlage Jülich GmbH in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. E.A. Niekisch durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Schulten bin ich für seinen Rat und seine Unterstützung bei der Fertigstellung des Manuskriptes sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr. E.A. Niekisch danke ich dafür, daß er die Durchführung der Arbeit ermöglicht und das Coreferat übernommen hat; ferner danke ich für seine wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Herrn Dr. J. Herion möchte ich Dank sagen für zahlreiche kritische Diskussionen und wertvolle Anregungen, die die Arbeit sehr gefördert haben.

Frau G. Flentje danke ich für die präzise Herstellung der Zeichnungen und für ihre Hilfe bei der Auswertung der Ergebnisse.

Herrn J. Larscheid und den Mitarbeitern der Werkstatt des IGV habe ich für ihre sachkundige handwerkliche Unterstützung beim Aufbau der Apparatur und bei der Fertigung komplizierter Details zu danken.

Frau U. Müller danke ich für die sorgfältige Anfertigung des Manuskriptes.